

**SUL MAXIMUM DI
DENSITÀ E SULLA
DILATAZIONE
DELL'ACQUA
DISTILLATA, ...**

Francesco Rossetti



SUL MAXIMUM DI DENSITÀ

E SULLA DILATAZIONE

DELL' ACQUA DISTILLATA, DELL' ACQUA DELL' ADRIATICO

E DI ALCUNE SOLUZIONI SALINE

MEMORIA II .

DEL DOTT. FRANCESCO ROSSETTI

PROFESSORE DI FISICA NELLA R. UNIVERSITÀ DI PADOVA, SOCIO ORDINARIO
DEL VENETO ATENEO, STRAORDINARIO DELLA R. ACCADEMIA DI PADOVA,
E CORRISPONDENTE DI VARIE ALTRE ACCADEMIE

(Estr. dal Vol. XIII, Serie III degli Atti dell' Istituto veneto
di scienze, lettere ed arti.)

V E N E Z I A

NEL PRIVIL. STABIL. DI G. ANTONELLI

1868

P R E F A Z I O N E

È scorso ormai più di un anno dacchè io ebbi l'onore di presentare a questo illustre Istituto i risultamenti delle mie ricerche sul massimo di densità dell'acqua distillata. Promisi allora che a quella prima Memoria avrebbe fatto seguito una seconda riguardante la dilatazione di quel liquido, non che il *maximum* di densità di alcune soluzioni saline e dell'acqua dell'Adriatico; sul quale argomento le esperienze erano di già molto bene avviate e prossime al compimento. Avrei quindi creduto di poter attenere ben presto la mia promessa, ed a farlo mi spingeva, oltre l'impegno preso, anche la favorevole accoglienza che voi accordaste a quella mia Memoria, la quale s'ebbe l'onore di essere inserita integralmente negli *Atti* di questo Istituto, e fu anche riprodotta in ampî estratti da alcuni riputati periodici (1).

(1) *Sul maximum di densità dell'acqua*, ricerche di Fr. Rossetti. *Atti dell'Istituto Veneto*, Vol. XII. 1866. — *Annales de chimie et de physique*. Vol. X. 1867. pag. 461; — *Les Mondes*. Vol. XIII. 1867

PARTE PRIMA

Dilatazione dell'acqua distillata corrispondente alle temperature comprese tra -10°C e $+100^{\circ}\text{C}$.

BREVE CENNO SULLE RICERCHE ANTERIORI.

1. Questo argomento fu oggetto di accurate indagini da parte di molti fisici, tra le quali, trascurando le più antiche e meno esatte di Deluc, di Blagden e Gilpin, di Schmidt, di Charles e di Hallstrom, ricorderò specialmente quelle di Kopp, di Despretz, di Pierre e le più recenti di Hagen e di Matthiessen.

I tre primi seguirono nelle loro ricerche un medesimo metodo, determinando la dilatazione dell'acqua in grossi termometri di vetro, che vennero dal Kopp denominati *dilatometri*. Non riuscì al medesimo, ed a nessun altro fisico, di esprimere la relazione esistente tra il volume e la temperatura dell'acqua con una sola formola che servisse per tutti i gradi di temperatura: anzi egli trovò necessario di ricorrere a quattro formole, ognuna delle quali può servire

solamente per un intervallo di 25 gradi. Le formole che il Kopp (1) desunse dalle sue esperienze sono le seguenti:

Posto eguale all'unità il volume corrispondente alla temperatura di zero gradi, si ha il volume corrispondente alla temperatura t per i gradi compresi tra 0° e 25°C dalla formula

$$V = 1 - 0,000061045t + 0,0000077183t^2 - 0,0000000373t^3$$

tra 25° e 50°C dalla formula

$$V = 1 - 0,000065415t + 0,0000077587t^2 - 0,000000035408t^3$$

tra 50° e 75°C dalla formula

$$V = 1 + 0,00005916t + 0,0000031849t^2 + 0,0000000072848t^3$$

tra 75° e 100°C dalla formula

$$V = 1 + 0,00008645t + 0,0000031892t^2 + 0,0000000024487t^3.$$

Sebbene ognuna di queste formole sia compresa fra ristretti limiti di temperatura, pure le differenze tra i valori calcolati e gli osservati cadono sulla quinta e perfino sulla quarta decimale. Non si può dunque fare alcun conto della sesta cifra decimale, e devesi riguardare come poco esatta anche la quinta.

2. Despretz (2) fece 19 osservazioni comprese tra le temperature 4° e 100°C , e coi dati dell'esperienza costruì una curva le cui ascisse rappresentavano le temperature osservate, e le ordinate i volumi corrispondenti; da questa

(1) Poggendorff: *Annalen der Physik und Chemie*, Vol. LXXII, 1847.

(2) *Annales de physique et de chimie*, Tome LXX, pag. 46, 1839.

curva poi desunse e registrò in una tabella i valori del volume dell'acqua per tutti i gradi compresi tra 4° e 100°C . Dal complesso di 18 serie di esperienze lo stesso Despretz derivò i valori medii della dilatazione dell'acqua corrispondenti ai singoli gradi di temperatura compresi tra -10° e $+17^{\circ}\text{C}$, ma non diede alcuna formola, e osservò solamente che la curva di dilatazione dell'acqua non è simmetrica.

3. Pierre (1) dichiara di aver cercato invano di esprimere con una formola della forma

$$1 + \Delta x = 1 + ax + bx^2 + cx^3 + dx^4$$

la dilatazione dell'acqua per tutti i gradi di temperatura compresi tra -13° e $+100^{\circ}\text{C}$.

Frankenheim (2), prendendo per base i risultamenti sperimentali del Pierre, ottenne la seguente formola per le temperature comprese tra -15° e 0°C .

$$V = 1 - 0,00009417t + 0,000001479t^2 - 0,0000005985t^3$$

Quanto alle dilatazioni corrispondenti alle temperature superiori allo zero, coi dati numerici dello stesso Pierre, potè stabilire le seguenti formole d'interpolazione:

tra 1° e $+7^{\circ}\text{C}$

$$V_t = 1 - 0,00006284t + 0,000008716t^2 - 0,0000001004t^3$$

$$\text{Errore medio} = \pm 0,0000013$$

(1) *Recherches sur la dilatation des liquides* par L. Pierre; *Ann. de chimie et de physique*, Vol. XV, 1843, pag. 551.

(2) *Ueber das Volumen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen nach Pierre's Beobachtungen* von M. L. Frankenheim; *Pogg. Ann.* Vol. LXXXVI, 1852, pag. 431.

fra 3° e 18°C

$$V_t = 1 - 0,00006120t + 0,000008174t^2 - 0,000000057t^3$$

$$\text{Errore medio} = \pm 0,0000050$$

tra 6° e 13°C

$$V_t = 1 - 0,00006756t + 0,000009577t^2 - 0,0000001328t^3$$

$$\text{Errore medio} = \pm 0,0000062$$

tra 6° e 14°C

$$V_t = 1 - 0,00005601t + 0,000007128t^2 - 0,0000000055t^3$$

$$\text{Errore medio} = \pm 0,0000030$$

tra 21° e 57°C

$$V_t = 1 - 0,00004222t + 0,000006470t^2 - 0,000000018t^3$$

$$\text{Errore medio} = \pm 0,0000538$$

tra 55° e 98°C

$$V_t = 1 - 0,0000331t + 0,000006223t^2 - 0,00000001527t^3$$

$$\text{Errore medio} = \pm 0,0000364$$

Col sussidio di queste formole Frankenheim calcolò e registrò in una tabella i valori di V corrispondenti ai singoli gradi di temperatura compresi tra -15° e 100° C.

4. Il sig. Weidner (1) ha pur esso eseguite quattro serie di esperienze allo scopo di determinare la dilatazione dell'acqua tra $+4^\circ$ C e -10° C, e calcolò per ogni serie di esperienze una formola empirica. Prendendo i valori medii delle costanti di quelle quattro formole risulta la seguente :

$$V = 1 + 0,0000082t + 0,00000544t^2 + 0,000000267t^3$$

(1) *Die Ausdehnung des Wassers bei Temperaturen unter $+4^\circ$ C* von D. Weidner. *Pogg Ann.* Vol. CXXIX, 1866. pag. 500.

nella quale il valore di t si conta a partire da $+4^{\circ}\text{C}$. (per es. volendo il volume corrispondente a 0° bisogna porre $t=4^{\circ}$).

5. Hagen e Matthiessen usarono un metodo differente da quello dei suaccennati sperimentatori, vale a dire il metodo della bilancia idrostatica.

Matthiessen (1) con misure dirette determinò la dilatazione lineare di un cilindro di vetro della stessa specie di quello che gli servì poscia per le sue ricerche sulla dilatazione dell'acqua; e trovò che il coefficiente medio di dilatazione lineare tra 0° e 100°C era uguale a 0,00000729, e quindi il coefficiente medio di dilatazione cubica

$$K=0,00002187.$$

Per determinare i coefficienti di dilatazione dell'acqua attaccava ad un filo di platino, pendente dal piatto di una bilancia, un pezzo del vetro suindicato, e facendolo pescare nell'acqua a differenti temperature, desuneva dalla perdita di peso, che il vetro subiva, il peso dell'egual volume di acqua spostata, e per conseguenza la dilatazione della medesima. Egli fece tre serie di esperienze comprese tra $+4^{\circ}\text{C}$ e $98,7^{\circ}\text{C}$, che raccolte in una sola tabella gli porsero i dati per esprimere con formole empiriche il volume dell'acqua in funzione della temperatura. Per esprimere con sufficiente esattezza queste relazioni trovò necessario di far uso di due formole, la prima delle quali si estende da $+4^{\circ}$ fino a $+32^{\circ}\text{C}$, e l'altra da 32° fino a 100°C . Posto $V=1$ quando $t=4^{\circ}\text{C}$ diede le formole,

(1) *Ueber die Ausdehnung des Wassers und des Quecksilbers*, A. Matthiessen. *Pogg. Ann.* Vol. CXXVIII, 1866, pag. 512.

Fra $+4^{\circ}$ e $+32^{\circ}\text{C}$

$$V_t = 1 - 0,00000253(t-4) + 0,000008389(t-4)^2 - \\ - 0,00000007173(t-4)^3$$

fra 32° e 100°C

$$V_t = 0,999695 + 0,0000054724t^2 - 0,00000001126t^3$$

Valendosi di queste due formole Matthiessen calcolò i volumi dell'acqua di grado in grado a partire da 4° fino a 100 gradi. Questi valori consegnati in una tabella esprimono il volume fino alla sesta cifra decimale: è però necessario di notare che i volumi così calcolati confrontati coi valori osservati presentano delle differenze, che sono bensì alternativamente positive e negative, ma che cadono sulla quinta cifra decimale, e giungono persino al valore numerico 7 in meno e 6 in più. Sembra quindi che non si possa affatto contare sulla sesta cifra e nemmeno sulla completa esattezza della quinta.

6. Hagen (1) avea fatto uso esso pure del metodo idrostatico per la ricerca della dilatazione dell'acqua tra 0° e 400°C . Esperienze dirette gli diedero il valore del coefficiente medio di dilatazione lineare tra 0° e 100° di un tubo di vetro che servi poscia per le sue ricerche; tale valore risultò uguale a 0,00000923, donde dedusse il valore del coefficiente medio di dilatazione cubica tra 0° e 400° $k=0,00002764$.

Una sferetta di vetro ottenuta da quello stesso tubo, ed il cui peso era 144^{gr},0793, attaccata al piatto di una bilancia pescava nell'acqua, e le perdite di peso p alle varie temperature servivano a calcolare il peso c d'un volume

(1) *Abhandlungen d. k. Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, 1855, pag. 1.

ignoto ma costante di acqua alle singole temperature t mediante la formola

$$c = \frac{144,0795 - p}{1 + 0,00002704t} \quad (I)$$

Egli fece 425 esperienze comprese tra 0° e 96°C , e calcolò i valori di c che rappresentano i pesi relativi d'un medesimo volume di acqua alle varie temperature. Poi rappresentò graficamente su una grande tavola i valori di c ed ottenne una curva avente la forma simile alla parabola. Chiamando x la temperatura del *maximum* di densità, ed y il corrispondente peso relativo, trovò che la formola empirica

$$c - y = r(t - x)^2 - s(t - x)^3$$

esprimeva abbastanza bene i dati delle sue esperienze fra 0° e 20°C , e se ne valse per desumere il valore $x = 3^\circ,87$ ed il corrispondente valore $y = 133^{\text{gr}},7115$.

Dopo molti tentativi riuscì alla formola empirica

$$\sqrt[6]{y - c} = r\tau - s\tau^{1,6} \quad (II)$$

$$\text{dove } \tau = t - 3^\circ,87 \quad r = 0,032479 \\ s = 0,00052097$$

dalla quale potè dedurre i valori di c per tutte le temperature comprese tra 0° e 96°C , e trovò che i valori di c calcolati colla formola (II) corrispondevano con bastevole approssimazione coi valori dedotti direttamente dall'esperienza mediante la (I); le differenze cioè cadevano sulla sesta cifra (milligrammi), e solo alcuni pochi sulla quinta (centigrammi).

Dividendo il peso relativo c dell'acqua alla temperatura t pel suo peso relativo y alla temperatura del *maxi-*

mm, si ottiene la densità $d_t = \frac{c}{y}$. Perciò Hagen calcolò col mezzo della (II) i valori di c corrispondenti ai singoli gradi di temperatura da 0° fino a 100° , e dividendo ognuno dei valori ottenuti per $y=133,7115$, poté compilare una tabella contenente la densità ed il volume dell'acqua per singoli gradi da 0° fino a 100°C , posto uguale all'unità la densità ed il volume a $39,87^\circ\text{C}$.

7. Benchè l'Hagen esprima questi valori con sei cifre decimali, pure non si può contare sull'esattezza se non della quinta, e per le temperature elevate della quarta decimale; perchè le differenze che nei valori di c desunti dalla (II) cadono, come si è detto, sulla sesta e sulla quinta cifra, vengono a portarsi sulla quinta ed anche sulla quarta decimale quando si passa ai valori di $d_t = \frac{c}{y}$.

Il Matthiessen poi ritiene che Hagen non abbia usato le precauzioni necessarie per impedire nelle temperature elevate la condensazione del vapore sulla superficie del filo di platino, laonde ebbe per i volumi in vicinanza a 100°C gradi dei valori notevolmente inferiori a quelli ottenuti dagli altri sperimentatori.

Invece le esperienze di Matthiessen sembrano essere state condotte colla massima accuratezza, e l'unico appunto che si potrebbe fare è questo, di aver dedotta la dilatazione cubica dalla lineare, mentre le esperienze di Regnault e di altri hanno provato doversi determinare *direttamente* il coefficiente di dilatazione cubica del vetro, perchè il coefficiente di dilatazione lineare triplicato, se dà una sufficiente approssimazione in via teorica, potrebbe non essere esatto praticamente. Inoltre il coefficiente medio tra 0° e 100° sarebbe troppo grande se dovesse essere applicato

alle temperature inferiori a 50° come io stesso ebbi a dimostrare nella Memoria I.

Risulta in fatti dalle esperienze consegnate in quella Memoria, che il coefficiente medio di dilatazione degli strumenti da me adoperati era $K=0,0000\ 247$ per le temperature comprese fra 0° e 25°C; e che il suo valore si elevava a $K=0,0000\ 261$ per temperature comprese tra 0° e 100°C.

8. Valendomi di quei coefficienti di dilatazione del vetro per calcolare le esperienze sulla dilatazione e sul *maximum* di densità dell'acqua giunsi alle seguenti conclusioni:

I. La temperatura del *maximum* di densità dell'acqua distillata è di 4°,07C, valore alquanto maggiore di 4°,00C dato dal Despretz ed assai vicino a 4°,08 dato da H. Kopp.

II. Posti uguali all'unità il volume e la densità dell'acqua alla temperatura di zero gradi si ha:

$V_0=1,000134$ $D_0=0,999866$ quasi identici a
 $V_0=1,000136$ (1) $D_0=0,999862$ valori dati dal Despretz
 e molto diversi da

$V_0=1,000119$ $D_0=0,999881$ dati dal Pierre
 $V_0=1,000123$ $D_0=0,999877$ che risultano dalle formule di Kopp.

III. La curva di dilatazione non è simmetrica al di qua, e al di là del *maximum*.

Avendo io in quella occasione spinto le mie esperienze fino alla temperatura di 50°C potei desumere da curve grafiche delineate con molta accuratezza i valori del volume e

(1) Ho già avvertito nella Memoria I che negli ordinarii trattati di Fisica viene erroneamente attribuito al Despretz il valore $V_0=1,000126$ mentre egli ha effettivamente ottenuto il valore $V_0=1,000156$.

della densità dell'acqua corrispondenti ai singoli gradi di temperatura da 0° fino a 50°. Un guasto avvenuto allo strumento m'avea allora impedito di estendere le esperienze fino alla temperatura di 100°, come era mia intenzione di fare e come feci di fatti in appresso, ed è appunto il risultato di queste esperienze che forma l'oggetto della prima Parte della presente Memoria.

*Metodo usato nelle presenti ricerche e strumenti
adoperati.*

9. In queste ricerche feci uso del metodo da me minutamente esposto nella più volte citata Memoria I. Ne farò tuttavia un breve epilogo.

Lo strumento, che può appellarsi *dilatometro*, è di vetro, ha la forma di un grosso termometro, di cui il tubo diviso comunica da un lato con un serbatoio cilindrico e dall'altra con un imbuto cilindrico esso pure, che può chiudersi con un cappello smerigliato. Prima di procedere allo studio della dilatazione dei liquidi, si determina la capacità dello strumento alla temperatura di zero gradi, il suo peso, e quello dell'aria che occupa questa capacità, il suo coefficiente di dilatazione cubica e la capacità di una divisione del tubo. Riempito poscia lo strumento del liquido che si vuole studiare, se lo circonda con ghiaccio allo stato di fusione o lo si immerge in un bagno, e quando il livello del liquido rimane stazionario si fanno le letture sul tubo diviso dello strumento, e sui termometri che pescano nel medesimo bagno. Poscia si pesa lo strumento colle dovute precauzioni. Sottraendo dal peso ottenuto il peso dello strumento privo di liquido e di aria, si ottiene il peso del

liquido che occupa la capacità dello strumento fino alla divisione n alla temperatura indicata dai termometri.

Siano ora:

P_t il peso del liquido

W_t il volume che esso occupa

t la temperatura

si avrà la densità d_t dividendo il peso per il volume

$$d_t = \frac{P_t}{W_t}.$$

Chiamiamo R_0 la capacità dello strumento fino alla divisione zero alla temperatura di zero gradi; K il coefficiente medio di dilatazione cubica tra 0° e t° gradi.

Alla temperatura t la capacità dello strumento sarà

$$R_t = R_0(1 + Kt).$$

Rappresenti inoltre Π il peso del mercurio che riempie una divisione del tubo, D la densità del mercurio,

sarà $\frac{\Pi}{D}$ il volume ossia la capacità di una divisione, $n \frac{\Pi}{D}$ il volume di n divisioni.

Per conseguenza se il liquido arriva fino alla divisione n il suo volume sarà

$$W_t = R_t + n \frac{\Pi}{D} = R_0(1 + Kt) + n \frac{\Pi}{D},$$

è quindi

$$d_t = \frac{P_t}{R_0(1 + Kt) + n \frac{\Pi}{D}},$$

la qual formola serve a calcolare la densità.

40. Gli strumenti adoperati sono quegli stessi che hanno servito alle antecedenti ricerche.

Il dilatometro è segnato N. 4 (Vedi Memoria I Tabella I).

Peso dello strumento vuoto e privo d'aria fino alla divisione 100^aima $S=58^{\text{gr}},252$

Capacità di una divisione del tubo diviso

$$\frac{\pi}{D} = \frac{0^{\text{gr}},0032}{D} = 0^{\text{gr}},0003825$$

Peso dello strumento pieno d'acqua fino alla divisione 100^a,0 ed alla temperatura di zero gradi.

I esperienza 124^{gr},4260

II esperienza 124^{gr},4258

Valor medio 124^{gr},4259

sottraendo il peso . . . $S=58^{\text{gr}},2520$

$$P_0 = 66^{\text{gr}},1739$$

$P_0=66^{\text{gr}},1739$ rappresenta dunque il peso dell'acqua distillata che riempie lo strumento alla divisione 100,0 alla temperatura di zero gradi.

Ove si convenga di prendere per unità di volume e di densità quelle dell'acqua distillata a zero gradi P_0 potrà rappresentare il volume dello strumento fino alla divisione 100,0 alla temperatura di zero gradi, e siccome la capacità di 100 divisioni è eguale a $0,0003825 \times 100 = 0,03825$

sarà : $R_0 = P_0 - 0,03825 = 66,13565$

Altre esperienze diedero $R_0 = 66,13579$
e quindi si ha il valor medio $R_0 = 66,13572$ per espri-

mere il volume dello strumento fino alla divisione zero ($0^{\circ},0$) ed alla temperatura di zero gradi.

Il coefficiente di dilatazione k dello strumento N. 4 risulta dalle già fatte esperienze (Vedi Tabella II della Memoria I).

Coefficiente medio	tra 0° e 25°C	$k=0,000024750$
"	tra 0° e 50°C	$k=0,000025088$
"	tra 0° e 70°C	$k=0,000025359$
"	tra 0 e 100°C	$k=0,000026164$.

I termometri usati sono quei medesimi che vennero nelle precedenti esperienze indicati coi numeri N. 268, N. 269, N. 270 ed un termometro a massimo di Walferdin, tutti costruiti dal Fastrè.

Sono tutti a scala arbitraria.

Del N. 268 occorrono $8^{\circ},2395$ divisioni per fare un grado, cioè $\log. 1^{\circ}=9158994$. La posizione dello zero variò dalla divisione $84,5$ fino a $82,1$, escursione che corrisponde a $2^{\circ},5$ cioè a quasi un terzo di grado;

del N. 269 son necessarie $7,987$ a formare un grado, cioè $\log. 1^{\circ}=0,9023840$. Lo zero variò nel corso delle esperienze discendendo da $68^{\circ},0$ fino a $65^{\circ},5$ escursione che corrisponde a $0^{\circ},31$;

il N. 270 ha per ogni grado $18,938$ divisioni, ossia $\log. 1^{\circ}=4,2778288$. Lo zero variò passando dalla divisione $373,0$ fino alla divisione $377,5$, escursione che corrisponde a $4^{\circ},5$, ossia a circa $0^{\circ},23\text{C}$.

Nel termometro di Walferdin un grado corrisponde a $41,14$ divisioni, cioè $\log. 1. = 4,0468763$.

È appena necessario di dire che si ebbe la cura di determinare ad ogni serie di esperienze la posizione dello zero. Così pure vennero fatte le correzioni per quella parte del termometro che emergeva dal bagno; in somma si usarono tutte quelle avvertenze che sono accennate nella Memoria I, anche perciò che riguarda il modo di mantenere stazionaria la temperatura dei bagni nei quali pescavano gli strumenti e quello di effettuare con esattezza le varie pesate.

La bilancia è costruzione delicata del Deleuil ed è sensibile al mezzo milligrammo.

*Tre serie di esperienze sulla dilatazione dell'acqua
distillata.*

11. L'acqua distillata, onde fu riempito lo strumento, venne privata d'aria mediante ripetute ebullizioni: Le bolle d'aria potevano facilmente uscire dallo strumento, perchè il tubo sottile avea il diametro di quasi un millimetro: l'ebullizione dovette però essere prolungata e ripetuta, e le ultime bolle, come se fossero divenute viscose, si staccavano con qualche difficoltà dalle pareti del tubo.

Le esperienze comprese tra le temperature di 0° e -6°C sono in numero di 9 e costituiscono la I Serie; la II Serie ne comprende 12 estese tra i gradi 0° e $+6^{\circ}\text{C}$. Le esperienze fatte nei giorni 6, 7, 8 del passato novembre costituiscono la III Serie, che comprende 22 esperienze estese da 0° fino a 99°C . Ogni giorno il liquido era sottoposto previamente alla ebullizione per discacciare le poche bolle di arie che l'acqua avesse potuto assorbire durante la interruzione della notte: queste bolle non potevano essere che pochissime, perchè lo strumento rimaneva coperto dal suo cap-

petto, ed il livello del liquido venendo a trovarsi ordinariamente nel tubo diviso, non presentava all'aria se non la superficie d'un millimetro quadrato. Stimai tuttavia opportuna questa precauzione specialmente nell'ultimo giorno che si riferisce alle temperature elevate, perchè anche poche bolle d'aria avrebbero esercitata una sensibile influenza aumentando il volume del liquido.

Nella Tabella I sono consegnati i risultamenti di tutte le Serie di esperienze: l'ultima colonna contiene i valori della densità d , corrispondenti alle temperature t registrate nella seconda colonna. È presa per unità la densità che ha l'acqua a zero gradi.

1	0.00	1.00000	0.00	1.00000
2	0.10	0.99987	0.10	0.99987
3	0.20	0.99964	0.20	0.99964
4	0.30	0.99931	0.30	0.99931
5	0.40	0.99888	0.40	0.99888
6	0.50	0.99835	0.50	0.99835
7	0.60	0.99772	0.60	0.99772
8	0.70	0.99699	0.70	0.99699
9	0.80	0.99616	0.80	0.99616
10	0.90	0.99523	0.90	0.99523
11	1.00	0.99420	1.00	0.99420
12	1.10	0.99307	1.10	0.99307
13	1.20	0.99184	1.20	0.99184
14	1.30	0.99051	1.30	0.99051
15	1.40	0.98908	1.40	0.98908
16	1.50	0.98755	1.50	0.98755
17	1.60	0.98592	1.60	0.98592
18	1.70	0.98419	1.70	0.98419
19	1.80	0.98236	1.80	0.98236
20	1.90	0.98043	1.90	0.98043
21	2.00	0.97840	2.00	0.97840
22	2.10	0.97627	2.10	0.97627
23	2.20	0.97404	2.20	0.97404
24	2.30	0.97171	2.30	0.97171
25	2.40	0.96928	2.40	0.96928
26	2.50	0.96675	2.50	0.96675
27	2.60	0.96412	2.60	0.96412
28	2.70	0.96139	2.70	0.96139
29	2.80	0.95856	2.80	0.95856
30	2.90	0.95563	2.90	0.95563
31	3.00	0.95260	3.00	0.95260
32	3.10	0.94947	3.10	0.94947
33	3.20	0.94624	3.20	0.94624
34	3.30	0.94291	3.30	0.94291
35	3.40	0.93948	3.40	0.93948
36	3.50	0.93595	3.50	0.93595
37	3.60	0.93232	3.60	0.93232
38	3.70	0.92859	3.70	0.92859
39	3.80	0.92476	3.80	0.92476
40	3.90	0.92083	3.90	0.92083
41	4.00	0.91680	4.00	0.91680
42	4.10	0.91267	4.10	0.91267
43	4.20	0.90844	4.20	0.90844
44	4.30	0.90411	4.30	0.90411
45	4.40	0.89968	4.40	0.89968
46	4.50	0.89515	4.50	0.89515
47	4.60	0.89052	4.60	0.89052
48	4.70	0.88579	4.70	0.88579
49	4.80	0.88096	4.80	0.88096
50	4.90	0.87603	4.90	0.87603
51	5.00	0.87100	5.00	0.87100
52	5.10	0.86587	5.10	0.86587
53	5.20	0.86064	5.20	0.86064
54	5.30	0.85531	5.30	0.85531
55	5.40	0.84988	5.40	0.84988
56	5.50	0.84435	5.50	0.84435
57	5.60	0.83872	5.60	0.83872
58	5.70	0.83299	5.70	0.83299
59	5.80	0.82716	5.80	0.82716
60	5.90	0.82123	5.90	0.82123
61	6.00	0.81520	6.00	0.81520
62	6.10	0.80907	6.10	0.80907
63	6.20	0.80284	6.20	0.80284
64	6.30	0.79651	6.30	0.79651
65	6.40	0.79008	6.40	0.79008
66	6.50	0.78355	6.50	0.78355
67	6.60	0.77692	6.60	0.77692
68	6.70	0.77019	6.70	0.77019
69	6.80	0.76336	6.80	0.76336
70	6.90	0.75643	6.90	0.75643
71	7.00	0.74940	7.00	0.74940
72	7.10	0.74227	7.10	0.74227
73	7.20	0.73504	7.20	0.73504
74	7.30	0.72771	7.30	0.72771
75	7.40	0.72028	7.40	0.72028
76	7.50	0.71275	7.50	0.71275
77	7.60	0.70512	7.60	0.70512
78	7.70	0.69739	7.70	0.69739
79	7.80	0.68956	7.80	0.68956
80	7.90	0.68163	7.90	0.68163
81	8.00	0.67360	8.00	0.67360
82	8.10	0.66547	8.10	0.66547
83	8.20	0.65724	8.20	0.65724
84	8.30	0.64891	8.30	0.64891
85	8.40	0.64048	8.40	0.64048
86	8.50	0.63195	8.50	0.63195
87	8.60	0.62332	8.60	0.62332
88	8.70	0.61459	8.70	0.61459
89	8.80	0.60576	8.80	0.60576
90	8.90	0.59683	8.90	0.59683
91	9.00	0.58780	9.00	0.58780
92	9.10	0.57867	9.10	0.57867
93	9.20	0.56944	9.20	0.56944
94	9.30	0.56011	9.30	0.56011
95	9.40	0.55068	9.40	0.55068
96	9.50	0.54115	9.50	0.54115
97	9.60	0.53152	9.60	0.53152
98	9.70	0.52179	9.70	0.52179
99	9.80	0.51196	9.80	0.51196
100	9.90	0.50203	9.90	0.50203
101	10.00	0.49200	10.00	0.49200

Esperienze sulla dilatazione dell' acqua distillata

Strumento N.° 4.

Serie d' espe- rienze	t	$\frac{1}{1+t}$	$\frac{1}{1+t}$	$\frac{\pi}{D}$
I.	—5,70	0,9998592	70,5	0,026966
"	—4,94	0,9998780	44,5	0,017021
"	—4,15	0,9998975	20,0	0,007650
"	—3,59	0,9999114	102,8	0,039321
"	—2,43	0,9999400	74,1	0,028343
"	—2,07	0,9999489	98,0	0,037485
"	—1,14	0,9999719	78,6	0,030064
"	—0,43	0,9999894	65,7	0,025130
II.	+0,31	1,0000076	94,3	0,036069
III.	+0,38	1,0000094	94,0	0,035955
I.	+0,97	1,0000239	44,8	0,017136
II.	1,37	1,0000338	80,5	0,030791
III.	2,00	1,0000494	74,4	0,028458
II.	2,25	1,0000556	71,0	0,027157
"	2,76	1,0000681	66,9	0,025589
"	3,25	1,0000802	63,0	0,024090
"	3,64	1,0000899	60,9	0,023294
"	4,06	1,0001002	59,0	0,022567
"	4,33	1,0001069	58,0	0,022185
"	4,51	1,0001114	57,3	0,021917

A I.

er la temperatura compresa tra —6 e +99°C.

$$R_0 = 66,13572.$$

R_t	W_t	P_t	d_t
66,126401	66,153367	66,112	0,9993748
66,127647	66,144668	"	0,9995064
66,128989	66,136589	"	0,9996284
66,129847	66,169168	66,1475	0,9996723
66,131739	66,160082	"	0,9998095
66,132324	66,169809	66,159	0,9998360
66,133862	66,163926	"	0,9999257
66,135000	66,160130	"	0,9999830
66,136216	66,172285	66,1738	1,0000254
66,138220	66,171175	66,173	1,0000272
66,137393	66,154520	66,159	1,0000675
66,137954	66,168745	66,1738	1,0000764
66,137990	66,166448	66,173	1,0000988
66,139385	66,166542	66,1738	1,0001095
66,140231	66,165820	"	1,0001207
66,141000	66,165090	"	1,0001318
66,141662	66,164956	"	1,0001339
66,142324	66,164891	"	1,0001350
66,142785	66,164970	"	1,0001336
66,143077	66,164994	"	1,0001332

Serie d' espe- rienze	t	$1 + kt$	n	$\frac{n}{D}$
II.	4,86	1,0001200	56,6	0,021649
"	5,13	1,0001267	56,2	0,021496
III.	5,51	1,0001361	56,2	0,021496
II.	5,70	1,0001408	55,5	0,021228
III.	6,51	1,0001608	56,5	0,021611
"	7,14	1,0001764	58,5	0,022376
"	9,64	1,0002381	76,9	0,028267
II.	11,21	1,0002768	92,0	0,035190
III.	12,14	1,0002998	104,2	0,039856
"	16,02	1,0003957	100,0	0,038259
"	19,53	1,0004824	100,8	0,038556
"	25,22	1,0006255	96,0	0,036720
"	31,94	1,0008016	100,0	0,038250
"	38,89	1,0009761	97,8	0,037408
"	45,57	1,0011438	99,1	0,037906
"	52,81	1,0013266	95,0	0,036337
"	60,34	1,0015326	99,7	0,038135
"	66,74	1,0016885	99,5	0,038059
"	73,71	1,0019238	100,5	0,038440
"	80,81	1,0021172	94,43	0,036119
"	87,33	1,0022793	98,0	0,037485
"	93,65	1,0024536	98,25	0,037581
"	98,87	1,0025912	101,0	0,038632

R_i	W_i	P_i	d_i
66,143645	66,165294	66,1738	1,0001284
66,144092	66,165588	"	1,0001241
66,143740	66,165236	66,173	1,0001171
66,144983	66,166213	66,1738	1,0001143
66,145350	66,166961	66,173	1,0000916
66,146370	66,168746	"	1,0000643
66,150500	66,178767	"	0,9999130
66,154015	66,189205	66,1738	0,9997741
66,154530	66,194386	66,173	0,9996770
66,160890	66,199140	66,142	0,9991369
66,166680	66,205236	66,105	0,9984860
66,177070	66,212720	66,0295	0,9972331
66,188720	66,226970	65,9147	0,9952850
66,200280	66,237688	65,7655	0,9928715
66,211370	66,249276	65,6063	0,9902943
66,223490	66,259827	65,4029	0,9870689
66,237092	66,275227	65,1767	0,9834227
66,247380	66,285439	64,9587	0,9799850
66,263430	66,301871	64,7035	0,9758920
66,275753	66,311872	64,4278	0,9715878
66,287980	66,325465	64,1614	0,9673720
66,297980	66,335561	63,889	0,9632697
66,307080	66,345712	63,6617	0,9595455

A

12. Coi dati numerici contenuti nella 2.^a e nell'ultima colonna della precedente Tabella I venne costruita una curva avente per ascisse le temperature, e per ordinate le corrispondenti densità. La costruzione si fece sopra una larga scala, per modo che la densità era rappresentata nella sua quinta cifra decimale dai millimetri, e quindi si poteva con bastante precisione tener conto anche della sesta cifra decimale: quanto alle temperature poi il millimetro corrispondeva ad un ventesimo di grado. Dalla curva tracciata con molta accuratezza si poterono desumere i valori della densità corrispondenti ai singoli gradi di temperatura a partire da -6°C fino a $+100^{\circ}\text{C}$. La Tabella II contiene appunto nella sua prima colonna i gradi di temperatura e nella seconda i corrispondenti valori della densità.

13. A diminuire i piccoli errori che le inesattezze commesse nell'osservazione e nel tracciamento della curva o dipendenti da qualche irregolarità delle divisioni stesse della carta su cui fu disegnata la curva, portano nelle ordinate grafiche, ed a far sì che queste si susseguano con regolarità, parve conveniente l'applicazione del metodo della perequazione indicato dallo Schiapparelli nella sua eccellente Memoria: *Sul modo di ricavare la vera espressione delle leggi della natura dalle curve empiriche* (1).

Prendendo la media delle prime cinque ordinate, poi d'altre cinque dalla 2.^a alla 6.^a, poi d'altre cinque dalla 3.^a alla 7.^a e così via si ottengono delle nuove ordinate, che lo Schiapparelli chiamò *perequate*, e che hanno un andamento più regolare delle prime. Queste ordinate si potrebbero ritenere a dirittura come sufficientemente esatte se la curva

(1) *Nuovo Cimento*, Tomo XXV, 1867, pag. 258, e Tomo XXVI, 1867, pag. 122 e 171.

fosse molto prossima ad una linea retta, ma tale non è il nostro caso, specialmente in vicinanza alla temperatura del massimo di densità. Bisogna dunque *correggere* quelle ordinate cercando di accostarsi alla curva che esprime veramente il fenomeno. A ciò serve il metodo indicato dallo stesso Schiapparelli all' articolo 43 della sua Memoria.

Fra la 1.^a e la 5.^a, fra la 2.^a e la 6.^a, fra la 3.^a e la 7.^a ecc. delle ordinate perequate si cercano le medie e da queste si fa la sottrazione delle rispettive ordinate perequate. Queste singole differenze rappresentano le frecce che si ottengono nella curva delle ordinate perequate se gli estremi di queste vengono di cinque in cinque congiunte con linee rette. Tali frecce devono moltiplicarsi per $\frac{n+1}{3n}$, essendo $2n+1$ il numero delle ordinate grafiche che si sommano nel perequare; nel nostro caso dunque per $\frac{2+1}{3 \cdot 2} = \frac{1}{2}$, ed il prodotto si sottrae dall' ordinata perequata corrispondente. L' ordinata così ottenuta è l' ordinata *corretta* che si cercava.

Il metodo qui riferito, secondo le indicazioni dello Schiapparelli, dovrebbe applicarsi direttamente ai risultati dell' osservazione; ma ciò non potea farsi nel caso nostro, perchè le esperienze fatte non erano equidistanti rispetto alla temperatura. Noi invece abbiamo eseguita la perequazione sulle ordinate desunte dalla curva e poi abbiamo applicato direttamente le correzioni ai valori perequati.

I valori *corretti* così ottenuti si trovano registrati nella 3.^a colonna della Tabella II.

TABELLA II

Contenente i valori della densità corrispondenti ai singoli gradi e desunti dalla curva, ed i valori medesimi ottenuti mediante il metodo di perequazione suggerito da Schiaparelli.

Gradi centigra- di	Ordinate grafiche d_t	Ordinate rese più regolari con la perequazione	Valori corrispondenti di V_t
—6	0,999326		1,000810
—5	484		
—4	620	0,999620	516
—3	737	737	
—2	840	840	296
—1	928	928	
0	1,	1,	436
+1	1,000061	1,000061	075
2	106	104	32
3	131	128	08
4	136	136	1,000000
5	126	130	6
6	108	110	29
7	079	077	58
8	032	030	106
9	0,999968	0,999968	
10	887	890	246
11	799	797	
12	693	693	443
13	574	576	
14	448	445	691
15	300	302	
16	145	145	992
17	8976	8975	
18	791	791	1546

Gradi centigra- di	Ordinate grafiche d_t	Ordinate rese più regolari con la perequazione	Valori corrispondenti di V_t
19	0,998604	0,998599	
20	391	397	1,001742
21	490	490	
22	7972	7976	
23	759	755	
24	527	522	2620
25	281	283	
26	031	031	
27	6764	6767	
28	492	488	3661
29	207	200	
30	5891	5902	
31	589	591	
32	977	270	4889
33	4943	4942	
34	603	603	
35	253	253	
36	3897	3899	6275
37	539	541	
38	184	181	
39	2816	2821	
40	456	456	7738
41	094	084	
42	1706	1707	
43	321	321	
44	0921	0923	
45	510	520	9708
46	410	406	
47	89683	89681	
48	250	253	
49	8809	8817	
50	375	367	11907
51	7922	7910	
52	447	448	

Gradi centigra- di	Ordinate grafiche di	Ordinate rese più regolari con la perequazione	Valori corrispondenti di V_2
53	0,986968	0,986980	
54	496	506	
55	043	029	4,044307
56	5551	5551	
57	062	064	
58	4570	4563	
59	053	060	
60	3549	3552	46864
61	042	040	
62	2512	2525	
63	4998	4992	
64	4466	4453	
65	0903	0908	49602
66	343	355	
67	79794	79795	
68	241	234	
69	8673	8673	
70	400	400	22529
71	7525	7517	
72	6928	6934	
73	335	339	
74	5746	5747	
75	451	457	25615
76	4570	4566	
77	3972	3970	
78	365	365	
79	2750	2744	
80	416	414	28836
81	1475	1483	
82	0847	0847	
83	215	209	
84	69566	69570	
85	8926	8926	32244
86	284	280	

Gradi centigra- di	Ordinate grafiche <i>d'</i>	Ordinate rese più regolari con la perequazione	Valori corrispondenti di V_t
87	0,967629	0,967639	
88	6991	6993	
89	353	347	
90	5695	5697	1,035662
91	044	034	
92	4360	4360	
93	3681	3689	
94	2997	3005	
95	335	2319	39298
96	1625	1630	
97	0933		
98	0224		
99	59504		
100	8796		43116

Discussione dei risultati ottenuti.

14. Ho stimato opportuno di raccogliere in una tabella i risultati ottenuti da parecchi sperimentatori, allo scopo di farne il confronto. Nella tabella III sono appunto raccolti i valori numerici che rappresentano il volume dell'acqua alle varie temperature, posto uguale all'unità il volume della medesima a 4°C . La colonna seconda contiene i valori dati dal Kopp (1847) per le temperature comprese tra 0° e 100°C gradi; nella terza sono registrati i corrispondenti valori che il Frankenhelm (1852) dedusse dalle esperienze di Pierre (1845) estese fra -10° e $+100^{\circ}$ gradi. Nella quarta sono riferiti i valori dati dal Despretz (1839) per le temperature comprese fra -8° e $+100^{\circ}$ gradi. La quinta comprende i valori che Hagen (1855) calcolò prendendo a base le proprie esperienze estese fra 0° e 100 gradi. Contiene la sesta i valori che il Matthiessen (1866) dedusse dalle due formole empiriche, colle quali rappresentò le proprie esperienze estese da $+4^{\circ}\text{C}$ fino a 100°C . Nella settima sono registrati i valori che io ebbi ad ottenere per le temperature comprese tra 0° e 50° , quali trovansi indicati nella Memoria I (1865). Nella ottava sono riportati i valori ottenuti in queste ultime esperienze, quali vedonsi notati nella quarta colonna della tabella II, e che risultarono dalle ordinate perequate e corrette come sopra si è detto. Nella nona colonna sono registrati i valori ottenuti dal Weidner (1866) per le temperature comprese fra -10° e $+4^{\circ}\text{C}$; come pure alcuni valori dati dal Kremers (1861) (1) in base ad esperienze proprie. Tutti questi valori sono espressi con sei cifre decimali.

(1) *Pogg. Ann.* Vol. CXIV. 1861. pag. 65.

15. Esaminando ora i valori contenuti nelle diverse colonne, si vede che essi differiscono fra di loro sensibilmente, e che tali differenze per le temperature basse cadono sulla sesta, e qualche volta sulla quinta decimale, e per le temperature elevate cadono sulla quinta ed anche sulla quarta decimale. Possiamo però escludere da questo confronto i valori del Pierre per temperature elevate (segnati con asterisco *), perchè lo stesso Frankenheim, che li ha calcolati, dubitava della loro esattezza (1), ed infatti vediamo che sono di troppo differenti da quelli degli altri sperimentatori. Anche fatta questa esclusione sussistono però delle differenze notevoli. Io ho già fatto notare in principio, come sebbene parecchi sperimentatori abbiano espresso i valori del volume dell'acqua con sei ed anche più cifre decimali, pure non si possa contare sull'esattezza della sesta cifra decimale per le temperature basse, e della quinta per le temperature alte. Non è già che il metodo da ognuno adoperato non comporti quel grado di precisione, ma piuttosto che ogni sperimentatore diede il medio dei proprii risultati, i quali possono appunto presentare siffatte differenze quando si passi da una ad un'altra serie di esperienze. Per esempio trova il Despretz che per $t=99^{\circ},34$ uno dei suoi tubi manifesta la dilatazione apparente

$$=1,04018 \mid \text{dilat. ass.} =1,04274 ,$$

e per $t=99^{\circ},34$ l'altro tubo manifesta la dilatazione apparente

$$=1,04008 \mid \text{dilat. ass.} =1,04264 .$$

(1) *Pogg. Ann.*, vol. LXXXVI, 1852, pag. 438.

Come pure per $t=90^{\circ},02$ il I tubo dà la dilat. appar.

$$=1,03355 \mid \text{dilataz. assoluta} =1,03587,$$

$t=90^{\circ},02$ il II tubo dà la dilataz. apparente

$$=1,03326 \mid \text{dilataz. assoluta} =1,03558.$$

Qui la differenza cade, come vedesi, sulla quarta decimale.

Analoghi esempi potrebbero riferirsi togliendoli agli altri sperimentatori.

Se dunque le differenze che si scorgono fra i risultati ottenuti da differenti sperimentatori, possono attribuirsi in parte alla diversità del metodo usato, ed alla maggior o minor cura impiegata nell'applicarlo, io sono d'opinione che la massima parte di tali differenze debbasi attribuire alla condizione stessa dell'acqua sottoposta all'esperienza, se essa sia cioè *privata d'aria* in modo più o meno perfetto; e ritengo che abbiano ottenuto dei valori del volume più elevati quegli sperimentatori che non poterono discacciare completamente dall'acqua l'aria ch'essa conteneva. — Il Matthiessen trovò che il volume dell'acqua

a 100° è $V=1,043159$

e ritenne che questo potesse essere il vero valore, perchè assai prossimo a quello di

Despretz $V=1,043150$

mentre giudicò troppo piccolo il valore

dato da Kopp $V=1,043125.$

Ma l'appoggio che egli credette di trovare nella concordanza tra il suo ed il valore del Despretz vale ben poco ove si consideri che per $t=95^{\circ}$ il Matthiessen ebbe $V=1,039429$ ed il Despretz $V=1,039250,$

che quindi i loro valori differiscono già sulla quarta decimale, differenza ben maggiore di quella che esiste tra i valori di Kopp e Matthiessen per $t=100^{\circ}$.

Io poi ho trovato per $t=100^{\circ}$ un valore assai prossimo a quello dato da Kopp, cioè $V=1,043116$.

Dalle considerazioni precedenti parmi debba risultare che l'acqua presenta alle medesime temperature volumi un po' differenti, secondo che essa è più o meno perfettamente privata d'aria; e che le differenze di volume possono cadere sulla sesta e perfino sulla quinta decimale per le temperature basse, e sulla quinta e perfino sulla quarta per le temperature elevate.

Per conseguenza è inutile di esprimere il volume e la densità dell'acqua con più di sei cifre decimali per le temperature basse, e più di cinque per le temperature alte.

688
690

T A B E I

Volume dell'acqua distillata a different

Confronto tra i valori ottenuti

I. Temperatura	II. Kopp (1847)	III. Pierre (1845) (1852)	IV. Despretz (1839)	V. Hagen (1855)
— 10°		1,001804		
— 8°		1,001272	1,001373	
— 6		1,000866	1,000918	
— 4		1,000557	1,000562	
— 2		1,000317	1,000308	
0°	1,000123	1,000119	1,000137	1,000127
1	1,000070	1,000065	1,000073	1,000069
2	1,000031	1,000028	1,000033	1,000029
3	1,000008	1,000007	1,000008	1,000006
4	1,000000	1,000001	1,000000	1,000001
5	1,000006	1,000007	1,000008	1,000010
6	1,000026	1,000034	1,000031	1,000034
7	1,000061	1,000072	1,000071	1,000072
8	1,000109	1,000123	1,000122	1,000125
10	1,000247	1,000267	1,000268	1,000269
12	1,000437	1,000461	1,000472	1,000464
14	1,000679	1,000707	1,000715	1,000709
16	1,000969	1,000998	1,001021	1,001001
18	1,001307	1,001331	1,001390	1,001339

L A III.

temperatura posto $V=4$ per $t=4^{\circ}$.

dai sottoindicati sperimentatori.

VI. Matthiessen (1866)	VII. Rossetti I esperienza (1866)	VIII. Rossetti II esperienza (1868)	IX. Weidner (1866)	Valore medio
			1,001904	1,001854
			1,001346	1,001330
			1,000893	1,000892
		1,000546	1,000549	1,000546
		1,000296	1,000302	1,000308
	1,000134	1,000136	1,000137	1,000130
	1,000073	1,000075	1,000081	1,000072
	1,000033	1,000032	1,000040	1,000032
	1,000008	1,000008	1,000014	1,000008
1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
1,000006	1,000006	1,000006		1,000008
1,000028	1,000027	1,000029		1,000030
1,000066	1,000062	1,000058		1,000066
1,000119	1,000109	1,000106		1,000116
1,000271	1,000250	1,000246		1,000260
1,000479	1,000450	1,000443		1,000458
1,000742	1,000700	1,000691		1,000706
1,001054	1,000990	1,000992		1,001004
1,001442	1,001350	1,001346		1,001354

I. Temperatura	II. Kopp (1847)	III. Pierre (1845 1852)	IV. Despretz (1839)	V. Hagen (1855)
20	1,001690	1,001713	1,001790	1,001721
24	1,002589	1,002584	1,002740	1,002612
28	1,003609	1,003613	1,003740	1,003666
32	1,004816	1,004804	1,004940	1,004872
36	1,006172	1,006142	1,006240	1,006223
40	1,007632	1,007632	1,007730	1,007741
45	1,009665	1,009683	1,009850*	1,009756
50	1,011891	1,011936	1,012050	1,011994
55	1,014225	1,014480	1,014450	1,014415
60	1,016715	1,017232 *	1,016980	1,017009
65	1,019428	1,020068 *	1,019670	1,019764
70	1,022372	1,023059 *	1,022550	1,022675
75	1,025672	1,026200 *	1,025620	1,025734
80	1,028708	1,029483 *	1,028850	1,028933
85	1,032021	1,032892 *	1,032250	1,032261
90	1,035525	1,036413 *	1,035660	1,035715
95	1,039222	1,040043 *	1,039250	1,039287
100	1,043125	1,043773 *	1,043150	1,042969*
Temperatura del maximum	4°,08	3°,86	4°,00	3°,87

VI. Matthiessen (1866)	VII. Rossetti I esperienza (1865)	VIII. Rossetti II esperienza (1868)	IX. Weidner (1866)	Valor medio
1,001814	1,001750	1,001742		1,001746
1,002731	1,002660	1,002620		1,002644
1,003780	1,003700	1,003661		1,003681
1,004931	1,004870	1,004889		1,004874
1,006261	1,006190	1,006275		1,006215
1,007730	1,007690	1,007738		1,007695
1,009751	1,009710	1,009708		1,009712
1,011960	1,011841	1,011907		1,011911
			Kremers 1861	
1,014376		1,014307		1,014375
1,016964		1,016861	1,016988	1,016919
1,019724		1,019602		1,019636
1,022618		1,022529		1,022555
1,025727		1,025615		1,025674
1,028953		1,028836	1,028938	1,028869
1,032318		1,032211		1,032242
1,035813		1,035662		1,035675
1,039429		1,039298		1,039297
1,043159		1,043116	1,043100	1,043130
4°,00	4°,07	4°,04	4°,00	4°,00

16. Fatto che si abbia col sussidio della Tabella III un attento confronto dei valori ottenuti dai differenti sperimentatori, e prese in considerazione le cose or ora esposte, non si giudicherà al tutto inutile il tentativo ch'io volli fare di costruire una curva della dilatazione dell'acqua distillata, che fosse la media di quelle che risulterebbero, ove si volessero costruire graficamente i valori numerici dati dal Kopp, dal Despretz, dal Pierre, dall'Hagen, dal Matthiessen ed i miei. A tale scopo raccolsi nell'ultima colonna della medesima Tabella III i valori risultanti dalla media aritmetica delle otto colonne precedenti. Nel fare queste medie vennero esclusi i dati numerici segnati con asterisco, perchè troppo si discostavano dagli altri. Questi valori medii somministrarono 37 punti, pei quali si fece passare una curva costruita sopra ampia scala (la quinta cifra decimale era rappresentata dai millimetri) colla massima accuratezza. Le ordinate di questa curva porsero i valori del volume che ha l'acqua distillata alle varie temperature comprese tra -10° e $+100^{\circ}\text{C}$. Ai valori così ottenuti venne applicato il metodo dello Schiapparelli, e così si ebbero i valori perequati e corretti. Questi valori trovansi registrati nella Tabella IV e precisamente nella quarta colonna, ed esprimono i volumi V_t che assume l'acqua distillata alle varie temperature, posto uguale ad uno il volume V_1 alla temperatura di 4°C .

Col mezzo dei valori registrati nella quarta colonna si calcolarono quelli delle tre precedenti, cioè le densità D_t , posto uguale all'unità la densità D_1 alla temperatura del *maximum*, e così pure i volumi v_t e le densità d_t , posti eguali all'unità il volume e la densità alla temperatura di zero gradi. — Tutti questi valori sono espressi con sei cifre decimali da -10°C fino a $+30^{\circ}\text{C}$, e con sole cinque cifre decimali da 31°C fino a 100°C .

TABELLA IV

contenente i valori delle densità e del volume dell' acqua distillata
da -10°C fino a $+100^{\circ}\text{C}$.

$d_t =$ densità a t gradi posto $d_0 = 1$

$v_t =$ volume a t gradi posto $v_0 = 1$

$D_t =$ densità a t gradi posto $D_4^{\circ} = 1$

$V_t =$ volume a t gradi posto $V_4^{\circ} = 1$

t	d_t	v_t	D_t	V_t
—10	0,998274	1,001729	0,998145	1,001858
— 9	556	449	427	575
— 8	814	191	685	317
— 7	9040	0963	911	089
— 6	247	756	9118	0883
— 5	428	573	298	702
— 4	584	416	455	545
— 3	719	281	590	410
— 2	832	168	703	297
— 1	926	74	797	203
0	1,000000	1,000000	871	129
+ 1	57	0,999943	928	72
2	98	902	969	31
3	120	880	991	9
4	129	871	1,000000	1,000000
5	119	881	990	10
6	099	901	970	30
7	062	938	933	67
8	015	985	886	114
9	0,099953	1,000047	824	176
10	876	124	747	253
11	784	216	655	315
12	678	322	519	451
13	559	441	430	570

t	d_t	v_t	D_t	V_t
14	0,999429	1,000572	1,000299	1,000701
15	980	712	160	841
16	131	870	002	999
17	8970	1031	8841	1160
18	782	219	654	348
19	588	413	460	542
20	388	615	259	744
21	176	828	047	957
22	7953	2049	7826	2177
23	730	276	601	405
24	495	511	367	641
25	249	759	120	888
26	6994	3014	6866	3144
27	732	278	603	408
28	460	553	331	682
29	179	835	051	965
30	5894	4123	5765	4253
31	0,99560	1,00442	0,99547	1,00455
32	30	73	17	86
33	498	505	485	518
34	65	38	52	51
35	31	72	18	86
36	396	608	383	621
37	60	45	47	57
38	23	82	10	94
39	286	719	273	732
40	48	57	35	70
41	10	96	197	809
42	171	836	58	49
43	31	76	18	89
44	91	917	78	929
45	50	58	37	71
46	09	1001	8996	1014
47	8967	44	954	57
48	23	88	10	101

t	d_t	v_t	D_t	V_t
49	0,98878	-1,01134	0,98865	1,01148
50	33	81	20	95
51	787	229	773	243
52	44	78	25	292
53	694	327	77	344
54	46	76	29	390
55	598	425	582	439
56	50	74	35	88
57	01	524	487	537
58	450	574	438	587
59	04	625	388	638
60	351	77	38	91
61	299	731	286	744
62	47	85	34	98
63	494	839	482	852
64	40	95	28	908
65	086	951	074	64
66	31	2008	19	2021
67	7977	65	7964	78
68	21	424	08	137
69	864	83	851	96
70	07	243	794	256
71	749	303	36	316
72	690	65	677	78
73	31	427	48	440
74	571	90	558	503
75	11	553	498	66
76	450	617	38	630
77	389	81	377	94
78	28	745	46	758
79	267	809	255	822
80	06	74	194	87
81	145	939	32	952
82	083	3005	070	3018
83	20	72	07	85
84	6956	139	6943	153

t	d_t	v_t	D_t	V_t
85	0,96892	1,03207	0,96879	1,03221
86	28	76	15	89
87	764	345	751	358
88	699	414	687	427
89	34	84	22	97
90	568	554	556	567
91	02	625	490	638
92	435	697	423	710
93	368	770	356	82
94	300	844	288	856
95	231	918	19	931
96	161	93	149	1006
97	091	4069	79	82
98	020	145	08	158
99	5949	222	5937	235
100	878	300	865	312

Formule empiriche.

17. Una espressione analitica, la quale potesse rappresentare il volume o la densità che assume l'acqua a tutti i gradi di temperatura, nei quali essa conserva lo stato liquido, sarebbe della massima importanza specialmente per le teorie molecolari. Egli è perciò che la maggior parte degli sperimentatori cercarono, ma indarno, una siffatta formula, e non avendola potuta trovare tale che esprimesse con bastevole precisione, il volume o la densità per tutti i gradi di temperatura, si contentarono di dare due, quattro ed anche più formole, ciascuna delle quali abbracciava un assai limitato intervallo di temperature, come ebbi a riferire distesamente in principio (1, 5, 6, 7).

Abbiamo veduto però che nè le due formole del Matthiessen, e nemmeno le quattro del Kopp si acconciano tanto bene al fenomeno, che si possano ritenere come sufficientemente esatti i valori dedotti dalle medesime; abbiamo anzi accennato come le differenze tra i valori calcolati e gli osservati cadano sulla sesta cifra e talvolta sulla quinta nelle temperature basse, e sulla quinta e perfino sulla quarta nelle temperature elevate.

Finora erano state usate le formole d'interpolazione Lagrangiana, contenenti quattro termini, cioè

$$Vt = 1 + at + bt^2 + ct^3.$$

Io volli tentare se mi fosse riuscito di rappresentare con bastevole precisione i valori osservati mediante una sola espressione analitica.

Fra le varie forme tentate quelle che meglio corrisposero sono le due seguenti

$$V_t = 1 + A(t-4)^2 - B(t-4)^{2.16} + C(t-4)^3 \quad I$$

$$A = 0,00000837991$$

$$B = 0,000000378702$$

$$C = 0,0000000224329$$

$$\log. A = 4,9232394 - 10$$

$$\log. B = 3,5782972 - 10$$

$$\log. C = 2,3508853 - 10$$

$$V_t = 1 + a(t-4)^2 - b(t-4)^{2.16} + c(t-4)^{3.12} \quad II \quad (1)$$

$$a = 0,0000080875$$

$$b = 0,00000029123$$

$$c = 0,0000000045778$$

$$\log. a = 4,9078143 - 10$$

$$\log. b = 3,4642390 - 10$$

$$\log. c = 1,6606566 - 10.$$

(1) La formola II potrebbe dedursi da quella usata da Hagen.

Nella Tabella V trovansi registrati i valori del volume dell'acqua calcolati col mezzo delle formole I e II ed i valori medesimi dedotti dalle osservazioni quali trovansi indicati nella Tabella IV. Esaminando quei valori scorgesi che si l'una come l'altra formola rappresentano abbastanza bene il fenomeno per tutta la scala delle temperature, essendochè le differenze tra i valori calcolati e gli osservati cadono sulla sesta decimale in vicinanza alla temperatura del *maximum* di densità ($+4^{\circ}\text{C}$), e sulla quinta nelle temperature elevate e non superano il valore $\pm 0,00003$ in quelli calcolati colla I, e $\pm 0,00005$ in quelli dedotti dalla II.

Delle due formole I e II, la I pare la preferibile, siccome quella che porge valori più concordanti cogli osservati, e che ha un solo esponente frazionario, mentre la II ne ha due.

Quanto alla pratica applicazione delle formole notisi, che il termine $-B(t-4)^{3,6}$ si mantiene negativo finchè $t > 4^{\circ}$ e diventa positivo quando $t < 4^{\circ}$.

Infatti $2,6 = \frac{26}{10} = \frac{13}{5}$, e quindi quando $t-4$ diventa negativo avremo che anche $(t-4)^{\frac{13}{5}}$ risulta negativo e per conseguenza $-B(t-4)^{\frac{13}{5}}$ diventa positivo.

Riguardo al termine $C(t-4)^3$ esso sarà evidentemente positivo finchè è $t > 4^{\circ}$ e negativo quando $t < 4^{\circ}$.

Invece nella formola II il termine $c(t-4)^{3,2} = c(t-4)^{\frac{16}{5}}$ si conserverà sempre positivo.

TABELLA V.

Confronto tra i valori del volume calcolati col mezzo delle formule I e II ed i valori dedotti dalle osservazioni.

Gradi	Valore di V_t dedotti dalle osser- vazioni	$V_t = 1 + A(t-4)^2 - B(t-4)^2.6 + C(t-4)^3$		$V_t = 1 + a(t-4)^2 - b(t-4)^2.6 + c(t-4)^3$	
		Valori di V_t calcolati colla I form.	Differenze in milionesimi	Valori di V_t calcolati colla II form.	Differenze in milionesimi
-5	1,000702	1,000777	-75	1,000757	-38
-2	297	338	-41	320	-25
0	129	150	-21	150	-21
+1	72	81	-9	78	-6
+2	31	36	-5	34	-3
+3	09	8	+1	8	+1
+4	0	0	0	0	0
5	10	8	+2	+8	+2
6	30	31	-1	30	0
7	67	69	-2	68	-1
8	114	121	-7	119	-5
10	253	267	-14	262	-9
15	841	850	-9	840	+1
20	1744	1727	+17	1709	+38
25	2888	2866	+22	2846	+40
30	4255	4251	+4	4231	+22
			Differenze in cen- tomillesimi		Differenze in cen- tomillesimi
35	1,00586	1,00586	0	1,00585	+1
40	770	769	+1	768	+2
45	971	972	-1	971	0
50	1193	1193	0	1194	+1
55	1438	1435	+3	1435	+3
60	1691	1693	-2	1694	-3
65	1964	1967	-3	1969	-5
70	2256	2258	-2	2260	-4
75	2566	2564	+2	2567	-1
80	2886	2885	+1	2887	-1
85	3221	3220	+1	3223	-2
90	3567	3569	-2	3575	-6
95	3931	3933	-2	3935	-4
100	4313	4310	+3	4312	+1

18. Tra le varie espressioni analitiche alle quali ebbi ricorso accennerò anche l'esponenziale. Tentai di rappresentare la densità dell'acqua distillata alle varie temperature colla formola

$$d_t = a + b\gamma^{t-1} + c\delta^{t-1}.$$

Prese cinque temperature equidistanti; a partire da $t=4$ in modo che si avesse per $t=4$ i valori

$$4-4=0^0, \quad t_1, \quad 2t_1, \quad 3t_1, \quad 4t_1$$

a cui corrispondono i valori di d_t

che chiameremo $y_0 \quad y_1 \quad y_2 \quad y_3 \quad y_4$

si hanno le cinque equazioni

$$\left. \begin{aligned} y_0 &= a + b + c \\ y_1 &= a + b\alpha + c\beta \\ y_2 &= a + b\alpha^2 + c\beta^2 \\ y_3 &= a + b\alpha^3 + c\beta^3 \\ y_4 &= a + b\alpha^4 + c\beta^4 \end{aligned} \right\} \quad \text{dove } \alpha = \gamma^{t_1}, \quad \beta = \delta^{t_1}.$$

Pongasi ora $y_1 - y_0 = \Delta y_0$, $y_2 - y_1 = \Delta y_1$, $y_3 - y_2 = \Delta y_2$ ecc.

Eliminando $a \quad b \quad c$ si ottengono le due formole

$$\alpha + \beta = \frac{\Delta y_2 \Delta y_0 - \Delta y_3 \Delta y_1}{\Delta y_2 \Delta y_0 - (\Delta y_1)^2}$$

$$\alpha \beta = \frac{\Delta y_3 \Delta y_1 - (\Delta y_2)^2}{\Delta y_2 \Delta y_0 - (\Delta y_1)^2}$$

α e β si ricavano dall'equazione $z^2 - (\alpha + \beta)z + \alpha\beta = 0$

e quindi $\gamma = \sqrt[t_1]{\alpha}$ $\delta = \sqrt[t_1]{\beta}$.

I valori di a b c si ottengono dalle formole

$$a=y_0-b-c \quad b=\frac{\Delta y_1-\beta \Delta y_0}{(\alpha-\beta)(\alpha-1)} \quad c=\frac{\Delta y_1-\alpha \Delta y_0}{(\beta-\alpha)(\beta-1)} \quad (1)$$

Vennero assunti i valori

$t=70$	a cui corrispondevano le densità $d_1=y_0=1,000136$
$t=26$	$d_{26}=y_1=0,997010$
$t=48$	$d_{18}=y_2=0,989250$
$t=70$	$d_{70}=y_3=0,978428$
$t=92$	$d_{92}=y_4=0,964404.$

Queste densità appartenevano ad una serie di valori non contenuti nella presente Memoria.

Si ebbero così i seguenti valori delle cinque costanti

$$\begin{array}{ccccc} \gamma & \delta & a & b & c \\ \alpha=1,079320661 & & & \beta=0,626184809 & \\ \log \alpha=0,0331505 & & & \log \beta=9,7967025 & \end{array}$$

dalle quali si ricavano

$$\begin{array}{ccccc} \gamma=1,00347559 & & \delta=0,97894705 & & \\ \log \gamma=0,00150684 & & \log \delta=9,9907592 & & \\ a=1,18746661 & b=-0,1614373 & c=-0,025893309 & & \\ & \log b=9,2080039 & \log c=8,4131876. & & \end{array}$$

Confrontando i valori di d_t calcolati mediante questa formola esponenziale, coi valori dedotti dalle esperienze si trovò che le differenze cadevano sulla quinta cifra decimale ed importavano anche $\pm 0,00006$. Queste differenze tollerabili, benchè forti, quando si tratti delle densità

(1) *Calcul de formules d'interpolation*. Regnault — *Mémoires de l'Académie de sciences de l'Institut de France*, Vol. XXI, 1847, pag. 582.

corrispondenti alle temperature elevate, sono soverchiamente sensibili in vicinanza del massimo, dove importa che sia espressa con bastante precisione anche la sesta decimale. Dunque la formola esponenziale con sole cinque costanti non rappresenta abbastanza esattamente il fenomeno della dilatazione dell'acqua per le temperature comprese tra 4° e 400° C.

19. Si potrebbe aumentare il numero dei termini e cercare se per esempio una funzione esponenziale con sette costanti

$$y = a + b\beta'^{-1} + c\gamma'^{-1} + d\delta'^{-1} \quad (\text{III})$$

esprimesse con sufficiente precisione il volume o la densità dell'acqua alle varie temperature. La questione analitica, per ciò che riguarda la determinazione delle costanti, è stata risolta da Lagrange (1) e da Prony (2) per qualsiasi numero di esponenziali; e deesi ritenere che aumentando il numero dei dati numerici, la formola d'interpolazione debba rappresentare il fenomeno colla desiderata precisione (3). Una tale ricerca potrebbe formare argomento di ulteriori indagini.

In quanto riguarda la pratica applicazione delle formole, sembra che la formola (I) meriti la preferenza sul-

(1) *Mémoires de Berlin*, 1775.

(2) *Sur les lois de la dilatabilité de fluides élastiques*, par Prony. *Journal de l'École Polytechnique*, II. Cahier, pag. 24. An. III. de la République.

(3) Anche il mio illustre maestro e collega professore S. R. Minich dietro mia richiesta si occupò di questo argomento, e presentò a questo R. Istituto nella precedente seduta una sua Nota relativamente al medesimo.

la III essendo che gli esponenti di quell' ultima vanno aumentando coll' aumentare della temperatura, e potrebbero dover essere espressi con quattro cifre ove si volesse tener conto dei centesimi di grado, mentre colla formola (I) il calcolo riesce comodo ed abbastanza spedito a qualsiasi temperatura.

PARTE SECONDA.

Ricerche sul maximum di densità di alcune soluzioni saline.

CENNO SULLE RICERCHE ANTERIORI.

20. Nella introduzione alla mia prima Memoria ebbi ad accennare come il solo Despretz, ch'io sappia, abbia fatto nel 1837 (1) molte esperienze accurate ed estese ad alcune soluzioni saline nell'intento di indagare se queste presentassero l'anomalia che manifesta l'acqua distillata di un massimo di densità, e come egli fosse riuscito a formulare le seguenti conclusioni :

- 1) L'acqua di mare e tutte le soluzioni acquose hanno un *maximum* di densità.
- 2) Il *maximum* si abbassa più rapidamente del punto di congelamento.
- 3) L'abbassamento del punto di gelo al di sotto dello zero e l'abbassamento del *maximum* al di sotto di

(1) *Annales de chimie et de physique*, Tome LXX, 1859, pag. 49.

+4°C. sono *sensibilmente* proporzionali alle quantità di materia straniera aggiunta all'acqua.

Despretz fece uso nelle sue esperienze dello stesso metodo che gli avea servito per la ricerca del *maximum* di densità e della dilatazione dell'acqua distillata.

21. Prima di lui (1827) A. Erman (1) avea invero intrapreso una serie di ricerche dirette allo stesso scopo e suggeritegli da Humboldt, ed avea creduto che con quelle fosse dimostrato, che piccole quantità di cloruro di sodio disciolto nell'acqua ne abbassano la temperatura del *maximum*, che questo abbassamento aumenta coll' aumentare della quantità di sale disciolto, finchè in una soluzione, che abbia all' incirca il peso specifico dell' acqua di mare, il *maximum* scomparisce.

22. Più tardi (1829) Lenz (2), sperimentando sopra una soluzione di cloruro di sodio, il cui peso specifico a +14°R. era 1,0270 e analizzando i risultati delle sue esperienze, ebbe ad ottenere come espressione della temperatura del *maximum* la formula

$$T = -0,66 \pm \sqrt{-363,4}$$

che contiene una quantità imaginaria, per cui venne alla conclusione che siffatto *maximum* non esista.

23. Quando nel 1837 Despretz pubblicò le proprie esperienze, Erman (3) contestò l'esattezza delle deduzioni del fisico francese, e fece una nuova serie di esperienze,

(1) Poggendorff, *Annalen*, Vol. LXXXVI, 1827.

(2) *Beobachtungen auf der zweiten Reise des Cap. Kotzebue. Mém. de l'Académie de St. Petersbourg*, VI Serie, Vol. I.

(3) *Ueber die Aenderungen des specifischen Gewichtes, welche das Meerwasser durch die Wärme erleidet*, von A. Erman. *Pogg Ann.* Vol. XXXXI, 1857, pag. 72.

in base alle quali negò assolutamente l'esistenza del *maximum* di densità nell'acqua di mare.

Le esperienze da lui effettuate col metodo areometrico, e comprese fra $-1^{\circ},48\text{C.}$ e $+18^{\circ},75\text{C.}$ si riferivano ad una soluzione di cloruro di sodio (il cui peso specifico a zero gradi era 1,026235) ed avendo calcolati i risultamenti della medesima, giunse ad esprimere il peso specifico, e quindi la densità d_t ad una temperatura qualunque t col mezzo della formola empirica

$$d_t = 1,026235[1 - 0,0001070046t - 0,0000022955t^2 - 0,00000020866t^3]$$

dalla quale ricavò quale espressione della temperatura T corrispondente al *maximum* la formola

$$T = -3^{\circ},67 \pm \sqrt{-157^{\circ},3}$$

che involge quantità imaginaria, con che gli parve indubbiamente provata la non esistenza del *maximum*.

24. Recentemente il sig. Neumann (1), servendosi di un dilatometro giusta il metodo di Kopp, e sperimentando sopra una mescolanza di acqua dell'Atlantico, del Mediterraneo e dell'Adriatico, il cui peso specifico a zero gradi paragonato a quello dell'acqua distillata a $+4^{\circ}\text{C.}$ era uguale a 1,0281, pervenne a stabilire la formola empirica

$$V_t = 1 - 0,000018419t + 0,0000040031t^2 + 0,00000083712t^3$$

dalla quale risulta che il *minimum* del volume e quindi il *maximum* di densità ha luogo alla temperatura $-4^{\circ},74\text{C.}$

Questo risultato serve di conferma alle esperienze di

(1) *Ueber das Dichtigkeit Maximum des Meerwassers* v. C. Neumann. *Pogg Ann.* Vol. CXIII, 1861, pag. 582.

Despretz quanto alla esistenza del *maximum*, ne differisce solamente per ciò che riguarda la temperatura, che questi indica essere $-3^{\circ},67\text{C}$.

25. Le due serie di esperienze da me istituite sull'acqua dell' Adriatico mi diedero risultati molto prossimi a quelli ottenuti dal Despretz, come vedrassi in appresso.

Quanto alla seconda delle conclusioni a cui pervenne il fisico francese, nessun altro, ch'io sappia, si studiò di convalidarla: le mie proprie esperienze ne proveranno la esattezza.

Della terza conclusione la prima parte venne esuberantemente dimostrata dal sig. Fr. Rüdorff colle sue diligentissime ricerche sul *congelamento dell'acqua* in seno alle soluzioni saline (1). Ecco le di lui conclusioni.

V'hanno alcuni sali che abbassano il punto di congelamento dell'acqua, nella quale trovansi disciolti, di una quantità che è proporzionale al peso del sale *anidro* disciolto.

In altri corpi sussiste la medesima relazione, purchè si ammetta che questi corpi si trovino combinati con una determinata quantità d'acqua.

La tabella A contiene i risultati numerici relativi ai corpi della prima categoria, e la tabella B porge quelli della seconda categoria, ed indica la quantità di acqua che si suppone combinata colla sostanza disciolta. E rappresenta l'abbassamento al disotto di zero gradi, ed M il numero di grammi disciolti in 400 grammi di acqua.

(1) *Ueber das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen*, von F. Rüdorff. *Pogg. Ann.* Vol. CXIV, 1861; Vol. CXVI. 1862.

TABELLA A	TABELLA B
Cloruro d' ammonio	Bromuro di sodio (Na Br + 8HO) E=—0,653C.M
Cloruro di sodio	Ioduro di sodio (Na-J + 8HO) E=—0,600C.M
Cloruro di potassio	Cloruro di manganese (Mn Cl + 12HO) E=—0,443 M
Nitrato di ammoniaca	Protocloruro di rame (Cu Cl + 12HO) E=—0,584 M
Nitrato di soda	Cloruro doppio di rame ed ammonio (CuCl, AmmCl, + 4HO) E=—0,570 M
Nitrato di potassa	Acido cloridrico (HCl + 12HO) E=—0,267 M
Nitrato di calce	Acido iodidrico (HJ + 8HO) E=—0,277 M
Carbonato di potassa	Acido solforico (SO ³ + 10HO) E=—0,517 M
Solfato di potassa (K ₂ O, SO ³)	Acido nitrico (NO ⁵ + 10HO) E=—0,201 M
Solfato di soda (Na ₂ O, SO ³)	Ammoniaca (NH ⁴ O + 2HO) E=—0,297 M
Bromuro di potassio (KBr)	Soda (NaO + 4HO) E=—0,292 M
Ioduro di potassio (KJ)	Potassa (KaO + 5HO) E=—0,212 M
	Cloruro di calcio idrato (Ca Cl + 6HO) E=—0,594M
	Cloruro di bario idrato (Ba Cl + 2HO) E=—0,227M
	Cloruro di sodio idrato (Na Cl + 4HO) E=—0,192M
	E=—0,542M

Anche le mie esperienze vanno perfettamente d'accordo con quelle di Despretz e di Rüdorff. Invece l'ultima parte della terza conclusione del Despretz non parmi completamente giustificata dai risultati da me ottenuti, anzi sembrami derivarne che l'abbassamento della temperatura, alla quale ha luogo il *maximum* nelle soluzioni di cloruro di sodio, vada aumentando un po' più rapidamente della quantità di sale disciolto.

Vedremo però come, facendo una ipotesi del tutto conforme ai fatti osservati da Mitscherlich, da Marx e dallo stesso Rüdorff, si possa dimostrare esistere la proporzionalità intraveduta dal Despretz.

Così pure potremo vedere come esista un rapporto costante tra l'abbassamento del punto di gelo e l'abbassamento del *maximum*, e come dall'analisi delle esperienze del Despretz su varie soluzioni saline sembri risultare che questo rapporto sia uguale per corpi d'un medesimo gruppo.

Esperienze su otto dissoluzioni di cloruro di sodio.

26. Scopo principale delle esperienze fatte sulle dissoluzioni di cloruro di sodio fu quello di stabilire la temperatura del *maximum* di densità per ognuna di esse, al fine di vedere quale relazione esista tra la quantità di sale disciolto e l'abbassamento che questo fa subire alla temperatura del *maximum*. Perciò vennero preparate otto soluzioni di sal gemma nell'acqua distillata tali che contenevano 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 per $\%$ di Cl. Na. Le pesate furono eseguite col mezzo di una bilancia sensibile al decimilligrammo. Oltre la ricerca della temperatura del *maximum* corrispondente ad ogni dissoluzione, importava altresì di

indagare la temperatura a cui la soluzione passava dallo stato liquido allo stato solido, cioè il suo punto di gelo. In ambedue le ricerche sono necessarie delle precauzioni, perchè l'esperienza riesca e non dia risultamenti erronei.

27. Per determinare il punto di gelo si versava il liquido in uno dei soliti provini da reazioni chimiche, e poscia si introduceva questo in un bagno contenente una miscela frigorifera, la cui temperatura misurata da un termometro dovea essere di poco inferiore alla temperatura a cui il liquido si sarebbe gelato (Questa temperatura si stabiliva approssimativamente per mezzo di esperienze preliminari). Con apposito agitatore si manteneva uniforme la temperatura della miscela frigorifera. Un altro termometro immerso nel provino serviva ad agitare il liquido in esso contenuto, e ad indicare la sua temperatura al momento del gelo. L'agitazione della soluzione salina è indispensabile, perchè altrimenti si avrebbero delle indicazioni erronee. Infatti se si lasciasse il liquido tranquillo nel provino, avverrebbe che quella porzione di esso che si trova a contatto delle pareti gelerebbe dapprima, e siccome è noto in seguito alle esperienze di Nairne (1), di Parrot (2), di Bizio (3), di Rüdorff (4) e d'altri, che in una soluzione salina gela acqua pura, così ne conseguirebbe che le pareti del provino si coprirebbero di ghiaccio costituito di pura acqua, e che il bulbo del termometro sarebbe circondato da una soluzione

(1) *Phil. Transact.* 1777, Vol. LXVI, pag. 249.

(2) *Gilbert's Ann.* Vol. LVII, pag. 144.

(3) *Osservazioni sopra il congelamento dell'acqua* . . . G. Bizio, *Ann. delle scienze del Regno Lomb. Veneto*, Vol. XII, 1842, pag. 55; ed anche *Nuovo Cimento*, Vol. XXVI, 1867, pag. 28.

(4) *Ueber das Gefrieren des Wassers aus Salzlösungen.* Rüdorff, *Pogg. Ann.* Vol. CXVI, 1862, pag. 35.

salina più concentrata, perchè contenente anche il sale lasciato libero dall'acqua gelata. Ora poichè le soluzioni saline gelano ad una temperatura tanto più bassa quanto maggior copia contengono di sale, sarebbe necessario un abbassamento di temperatura per far gelare la residua soluzione che circonda il termometro, e l'indicazione che questo darebbe evidentemente si riferirebbe alla soluzione più concentrata, e sarebbe quindi più bassa di quello che convenga alla primitiva soluzione. L'agitazione invece prodotta dallo stesso bulbo del termometro mantiene uniforme la temperatura, e la solidificazione ha luogo pressochè istantaneamente in tutta la massa. Il solido che si forma presenta un aspetto granuloso ed il termometro che vi rimane imprigionato, indica esattamente la temperatura del punto di gelo. Per maggior sicurezza poi si rifaceva la esperienza determinando la temperatura al momento della fusione: i risultati riescirono concordanti con quelli della solidificazione.

28. Se è necessaria l'agitazione del liquido per la esatta determinazione del punto di gelo, deesi esso all'opposto mantenere tranquillo quando se ne voglia ricercare la temperatura del massimo di densità, specialmente ove si tratti delle soluzioni più concentrate. Come l'acqua distillata può raffreddarsi di parecchi gradi sotto lo zero senza che geli, purchè sia mantenuta tranquilla, lo stesso effetto puossi ottenere colle soluzioni saline, ed è questa proprietà che rende possibile di provare che le soluzioni saline continuano a restringersi mentre si abbassa la loro temperatura, finchè hanno raggiunto il *maximum* di densità, e che poscia, mentre la temperatura continua ad abbassarsi, esse si dilatano sempre più anche se vengano portate a temperature di alcuni gradi più basse di quella che cagionerebbe il congelamento del liquido agitato. Quando l'acqua tiene disciolta

una notevole quantità di sale, il massimo di densità si trova ad una temperatura di molto inferiore a quella che corrisponde al punto di congelamento: in una delle soluzioni sottoposte all'esperienza p. es. si dovette portare il liquido fino alla temperatura di -46°C prima di raggiungere il *maximum*, mentre il suo punto di congelamento era -5°C .

Queste esperienze riescono sempre difficili, e si arrischia ogni volta la rottura dello strumento. Infatti quando la soluzione trovasi ad una temperatura molto più bassa del punto di gelo, basta il più piccolo urto perchè avvenga istantaneamente la solidificazione di una gran parte di liquido; rimane nel tubo assieme al ghiaccio formatosi la restante soluzione più concentrata, ma anche questa si consolida poco dopo e rompe lo strumento in causa della improvvisa dilatazione che è circa $\frac{1}{12}$ del volume primitivo (1). Ritirando dal bagno lo strumento all'istante della prima solidificazione (del che ci avverte la improvvisa e straordinaria elevazione del liquido nel tubo diviso) si è ancora in tempo di preservarlo; ma per poco che si indugi, uno scoppio rende palese l'avvenuto totale congelamento e la conseguente frattura dello strumento. Pur troppo dovetti perdere anch'io in questo modo tre degli strumenti adoperati in queste ricerche.

29. Premesse queste poche avvertenze non mi resta altro ora che ad indicare quali strumenti abbiano servito nei singoli esperimenti. Lo strumento N. 2 venne usato nelle ricerche eseguite sulle soluzioni di cloruro di sodio

(1) Vedi Osann, *Kastner's Archiv*. Vol. I; Brunner, *Pogg. Ann.* Vol. LXIV, pag. 413; Dufour, *Ann. de Chim. A. de Phys.* Vol. LIX, pag. 506; Duvernoy, *Pogg. Ann.* Vol. CXVII, 1862, pag. 434; Plücker e Geissler, *Pogg. Ann.* Vol. LXXXVI, 1852, pag. 265.

contenenti $\frac{1}{2}$ p. %, 1 p. %, 3 p. %, 4 p. % ed 8 p. % di quel sale. Lo strumento N. 6 servi per le soluzioni aventi 2 p. %, e 6 p. % e 7 p. % di sale. Lo strumento N. 3 fu adoperato per la I serie di esperienze sull'acqua dell'Adriatico, ed il N. 4 per la II serie di esperimenti sull'acqua dello stesso mare, ma attinta in una stagione diversa. I coefficienti K di dilatazione cubica di questi strumenti, la loro capacità R_0 fino alla divisione $0^{\text{a}}, 0$ alla temperatura di zero gradi, la capacità $w = \frac{\pi}{D}$ di ogni divisione del tubo sottile, sono tutte quantità che vennero determinate nella Memoria I. Riporteremo qui i valori allora ottenuti.

Strumento	K tra 0° e 25°C	Capacità d'una divisione $w = \frac{\pi}{D}$	R_0 Capacità dello strumento
N. 2	0,000024730	^{c.c.} 0,0003846	^{c.c.} 61,8970
• 3	0,000024783	0,0003825	66,9601
• 4	0,000024768	0,0004488	70,8728
• 6	0,000024703	0,0003893	67,0790

30. Nel fare le esperienze sopra le soluzioni suindicate si usarono tutte quelle cautele di cui venne largamente parlato a proposito delle ricerche sull'acqua distillata.

Le Tabelle VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII contengono i dati delle esperienze, ed i risultati numerici dei calcoli fatti

colle formole precedentemente esposte. Nella prima colonna di ogni Tabella trovansi registrati i gradi di temperatura, e nell' ultima colonna i corrispondenti valori della densità, posta uguale all' unità la densità che ha l'acqua distillata alla temperatura di zero gradi.

Col mezzo dei numeri contenuti in quelle due colonne si costruirono delle curve come si fece per l'acqua distillata. Riusci poi facile di desumere da ogni curva la temperatura corrispondente al *maximum* di densità. In fondo ad ognuna delle tabelle sono indicati i valori della temperatura del *maximum* T , della corrispondente densità D_T non che il grado di temperatura t a cui ha luogo il congelamento della soluzione salina. Sulla soluzione contenente il 7 p. % di cloruro di sodio non si poterono eseguire che pochissime esperienze essendosi rotto l'istrumento per l'improvviso congelarsi del liquido. Le poche sperienze fatte bastarono tuttavia a porgere i criteri per stabilire che il *maximum* di densità di quella soluzione avea luogo alla temperatura $T = -13^{\circ},69$.

TABELLA VI.

Soluzione del cloruro di sodio 0,5 p. %.

$$P=62,1624 \quad \log P=1,7935278$$

4 Giugno 1865

Strumento N. 2

t	$1+kt$	n	$n \frac{\pi}{D}$	R_t	W_t	$d_t = \frac{P}{W_t}$
1,65	1,0000402	44,0	0,01672	61,89950	61,91622	1,0059761
1,75	452	45,2	0,01642	89966	1608	59785
2,19	541	40,8	0,01550	90054	1584	819
2,44	605	59,0	0,01482	90073	1555	865
2,65	650	58,0	0,01444	90102	1546	884
2,75	681	57,5	0,01425	90121	1546	884
2,88	712	57,0	0,01406	90140	1546	884
3,58	857	55,0	0,01350	90217	1547	882
5,77	950	55,9	0,01288	90274	1562	855
4,01	990	55,0	0,01254	90511	1565	850
4,58	1082	52,8	0,01246	90567	1615	777
5,01	1258	52,8	"	90464	1710	620
5,56	1525	55,0	0,01254	90518	1772	517
5,61	1586	55,5	0,01275	90556	1829	450
5,76	1425	55,9	0,01288	90580	1868	560
5,89	1455	54,0	0,01292	90601	1893	520
6,01	1485	54,4	0,01508	90620	1928	265
6,26	1547	55,0	0,01530	90657	1987	167
6,45	1595	55,9	0,01564	90686	2050	067
6,90	1701	57,8	0,01457	90750	2187	1,0058842
7,52	1857	41,1	0,01562	90848	2410	484
8,14	2011	45,8	0,01740	90944	2684	057
8,70	2156	50,8	0,01930	91010	2940	1,0037624
9,08	2245	54,0	0,02052	91087	3159	502
9,21	2274	55,0	0,02090	91107	3197	250
12,27	5052	98,6	0,03747	91574	5321	1,0033767
12,65	5125	102,9	6,05910	91654	61,95544	405
0"	1,0000000	58,9	0,02258	61,89700	61,91958	1,0059250

Temperatura del *maximum* $T=3^{\circ},00C$

Densità $d_T=1,005988$

Temperatura di congelamento $t=-0,32C$.

TABELLA VII.

Soluzione di cloruro di sodio 1 p. %.

$P=62,5978$ $\log P=1,7851695$

18 Giugno

Strumento N. 2

t_i	t	$1+kt$	n	$n \frac{\pi}{D}$	R_t	$W_t=R_t + \frac{w}{D}$	d_t
-2,32	-2,34	0,9999422	99,2	0,037796	61,89343	61,93122	1,0075340
-2,15	-2,12	476	96,7	0,036746	9376	61,95050	1,0075453
-1,89	-1,89	553	93,2	0,035416	9410	92952	1,0075615
-1,70	-1,73	574	90,9	0,034542	9437	92891	75700
-1,44	-1,44	644	87,0	0,03306	9479	92785	75887
-0,65	-0,65	839	78,0	0,02964	9600	92564	76250
	0"	1	73,8	0,028044	9700	92504	76345
0,58	0,57	1,0000091	69,9	0,026562	9754	92410	76500
1,00	0,97	240	65,6	0,024928	9849	92342	76610
1,57	1,53	583	62,5	0,02375	9937	92312	76657
2,19	2,18	540	60,0	0,0228	90034	92514	76653
2,69	2,72	673	58,9	0,022382	90116	92554	76587
3,12	3,12	773	58,2	0,022116	90176	92587	76552
3,64	3,63	895	58,0	0,02204	90251	92455	76421
4,95	4,93	1216	61,0	0,02318	90451	92769	75915
5,52	5,30	1313	62,7	0,025826	90513	92896	75705
6,34	6,25	1544	66,5	0,025270	90654	95181	75242
7,21	7,19	1777	73,2	0,027816	90800	93581	74590
8,02	7,93	1972	80,0	0,05040	90920	93960	73950
8,55	8,51	2101	87,0	0,03306	91000	94506	73415
9,20	9,14	2257	93,3	0,053454	91096	94641	72867
9,45	9,45	2358	97,0	0,03686	91147	94853	72555

Temperatura del maximum $T=1,77$ $dx=1,007666$
 Temperatura di congelamento $t=-0,65$

TABELLA VIII.

Soluzione di cloruro di sodio 2 p. ‰.

$$P=68,1297 \quad \log P=1,8333365$$

29 Giugno

Strumento N. 6

t	$1+kt$	n	$n \frac{\pi}{D}$	R_t	W_t	d_t
-5,98	0,9998490	118,0	0,04484	67,06886	67,11370	1,0151382
-5,45	8660	112,0	0,04256	7001	11257	1,0151554
-4,90	8790	99,0	0,05762	7089	10850	2167
-4,54	8927	91,0	0,05488	7180	10558	2644
-3,88	9045	83,5	0,05175	7258	10531	2957
-3,51	9154	78,3	0,02975	7320	10295	3010
-2,80	9309	70,7	0,02687	7433	10120	3277
-1,70	9581	62,0	0,02356	7618	09974	3497
0"	1,0000000	51,6	0,01961	67,07900	09861	3669
0,58	93	51,4	0,01955	7961	09914	3590
1,32	527	50,8	0,01930	8120	10050	3381
2,58	638	52,8	0,02006	8328	10354	2952
3,48	859	56,5	0,02147	8475	10620	2520
3,94	975	62,5	0,02575	8551	10926	2057
5,79	1,0001429	79,6	0,05025	8858	11885	0610

Temperatura del maximum $T=-0,58$ $d_T=6,015507$
 Temperatura di congelamento $t=-1,27$

TABELLA IX.

Soluzione di cloruro di sodio 3 p. %.

$$P=63,5817 \quad \log P=1,8019639$$

21 Giugno

Strumento N. 2

t_i	t	$1+kt$	n	$n \frac{\pi}{D}$	R_t	W_t	d_t
-5,15	-5,17	0,9998722	88,9	0,03378	61,88909	61,92287	1,0255587
-4,46	-4,45	8961	83,8	0,05184	9010	2205	5750
-4,05	-4,01	8985	81,0	0,05078	9070	2148	5817
-3,40	-3,39	9165	78,0	0,02964	9180	2144	5825
-3,25	-3,20	9200	77,5	0,02945	9211	2156	5802
-2,40	-2,42	9590	75,2	0,02858	9524	2182	5760
-2,03	-1,97	9513	74,5	0,02831	9597	2228	5685
-1,28	-1,26	9689	74,1	0,02855	9507	2522	5552
-0,95	-0,95	9767	74,5	0,02831	9554	2585	5415
	0,21	9947	74,9	0,02846	9607	2515	5217
	0,55	1,0000156	78,0	0,02964	9785	2747	4850
2,04	2,00	495	85,5	0,05249	61,90006	5255	5987

Temperatura del maximum $T=-5,24$ $d_T=1,025585$

Temperatura di congelamento $t=-1,90$

TABELLA X.

Soluzione di cloruro di sodio 4 p. ‰.

$$P=63,8180 \quad \log P=1,8049432$$

24 Giugno

Strumento N. 2

t	$1+kt$	n	$n \frac{\pi}{D}$	R_t	W_t	d_t
-4,66	0,9998848	42,9	0,01630	61,88986	61,99616	1,0308831
-4,50	0,9998887	42,8	0,06	89011	90637	8795
-4,40	9913	42,5	0,01615	9026	90641	8789
-4,03	9004	42,1	0,01600	9083	90687	8709
-3,98	9017	42,1	0,01600	9090	90690	8704
-3,48	9140	42,0	0,01596	9167	90763	8583
-3,32	9160	42,0	0,01635	9179	0801	8520
-3,09	9237	43,0	0,01634	9229	0863	8415
-2,66	9354	44,1	0,01676	9301	0977	8227
-1,96	9516	46,7	0,01775	9399	1174	7902
-1,51	9623	48,8	0,01852	9464	1316	7667
-0,46	9886	54,8	0,02082	9630	1712	7005
-0,12	9969	57,7	0,02193	9680	1873	6735
0°	1	58,2	0,02212	9700	1912	6690
0,33	1,0000080	61,5	0,02337	9750	2087	6580
1,16	288	67,5	0,02565	9877	2442	5790
1,59	392	75,2	0,02782	9943	2725	5320
2,06	509	78,0	0,02964	61,90016	2980	4890
2,48	612	83,9	0,03188	0079	3267	4415
2,98	735	90,7	0,03447	0153	3600	3863
3,42	846	97,0	0,03686	0223	3909	3350
3,96	978	101,2	0,03846	0306	4152	2945

Temperatura del maximum $T=-5,65$ $d_T=1,030890$ Temperatura di congelamento $t=-2,60$

TABELLA XI.

Soluzione di cloruro di sodio 6 p. %

$P=70.256$ $\log P=1.8465598$

9 Luglio

Strumento N. 6

t	$1+kt$	n	$n \frac{\pi}{D}$	R_t	W_t	d_t
-11,21	0,9997251	67,8	0,02577	67,06043	67,08620	1,0469317
-10,19	7484	64,8	0,02462	6213	8673	9450
-9,19	7750	63,8	0,02424	6376	8800	9257
-8,51	7899	64,8	0,02462	6490	8952	9000
-6,88	8301	72,0	0,02756	6760	9496	8150
-5,97	8492	77,5	0,02943	6889	9854	7620
-5,04	8753	85,8	0,05261	7009	67,10550	6850
-4,57	8872	91,0	0,05438	7143	0605	6420

Temperatura del maximum $T=-11,07$ $d_T=1,046952$

Temperatura di congelamento $t=-3,91$

TABELLA XII.

Soluzione di cloruro di sodio 8 p. %.

$P=65,7999 \quad \log P=1,8182252$

9 Luglio

Strumento N. 2

t	$1+kt$	n	$n \frac{\pi}{D}$	R_t	W_t	d_t
- 8,51	0,9997899	99,0	0,03762	61,88400	61,92162	1,0626318
-9 ,16	7731	91,0	0,03458	8296	1734	7018
-9 ,19	7730	89,0	0,03582	8294	1676	7152
-10,19	7484	80,0	0,03040	8144	1184	8000
-11,19	7237	72,7	0,02763	7989	0752	8739
-12,26	6971	63,0	0,02394	7824	0218	9657
-13,60	6641	57,0	0,02156	7621	89777	50410
-13,76	6602	57,0	0,02156	7596	9752	50457
-14,44	6433	54,0	0,02052	7490	9542	50817
-15,07	6278	53,0	0,02090	7394	9484	50915

Temperatura del *maximum* $T=-16,62$ $d_T=1,063102$
 Temperatura di congelamento $t=- 5,12$

TABELLA XIII.

*Acqua dell' Adriatico presa al Porto di Lido di Venezia
durante l'alta marea nel dì 8 Giugno 1865.*

$$P=68,7628 \quad \log P=1,8373535$$

Esperienze 15 Giugno 1865

Strumento N. 3

t	$1+kt$	n	$n \frac{\pi}{D}$	R_t	W_t	d_t
-4,52	0,9998885	46,4	0,01769	66,95265	66,97032	1,0267652
-4,23	8949	45,00	0,01710	5308	7018	7672
-3,91	9034	42,7	0,01623	5365	6988	7720
-3,73	9079	41,8	0,01588	5395	6985	7727
-3,59	9163	40,0	0,01520	5449	6969	7747
-2,09	9261	38,6	0,01466	5513	6981	7750
-2,42	9403	36,9	0,01402	5609	7011	7682
-1,84	9546	35,9	0,01364	5708	7072	7590
-1,31	9676	35,0	0,01330	5795	7125	7515
-1,05	9741	36,1	0,01372	5836	7208	7382
-0,55	9868	37,0	0,01406	5920	7326	7200
0°	1	38,3	0,01436	66,96010	66,97466	1,0266987

Temperatura del maximum $T=-3^{\circ},21$ $d_T=1,026774$ $d_0=1,0266987$
 Temperatura di congelamento $t=-1,90$

T A B E L L A XIV.

Acqua dell' Adriatico attinta all' imboccatura del Porto di Lido di Venezia nel dì 29 Novembre 1867 durante l' alta marea.

Esperienze 29 e 30 Gennaio 1868

Strumento N. 4

t	$4+kt$	n	$\frac{\pi}{D}$	R_t	W_t	P_t	d_t
0	1	106,0	0,0475728	70,8728200	70,9303928	72,9162	1,0281413
-2,88	0,9999287	51,5	0,0231132	677750	8908882	72,8937	2518
-5,13	1,9999225	39,0	53576	673550	06926	"	2544
-5,58	413	53,2	58762	664480	05242	"	2590
-4,26	8945	55,9	50879	653550	04429	"	2586
-4,84	8801	59,0	64792	643230	08022	"	2550
-5,45	8650	63,0	82744	632740	15484	"	2424
-5,88	8544	66,5	98452	625320	23772	"	2505
-6,36	8425	71,0	318648	614840	35488	"	2164

Temperatura del *maximum* $T = -3,90$ $d_0 = 1,0281413$ $dT = 1,0282614$
 Temperatura di congelamento $t = -2,40$

Il liquido agitato si abbassava fino alla temperatura $-2,63$ prima di congelarsi, ma allora il termometro rimontava e segnava costantemente $-2,40$ C.

Acqua dell' Adriatico.

31. La Tabella XIII contiene le esperienze eseguite il di 13 Giugno 1865 sull'acqua del Mare Adriatico che raccolsi io stesso all'imboccatura del Porto di Lido durante le ore di alta marea nel di 8 Giugno 1865. La Tabella XIV si riferisce alle esperienze fatte pure sull'acqua dell'Adriatico da me attinta nello stesso sito durante l'alta marea del giorno 24 Novembre 1867. Le esperienze vennero incominciate il di 29 Novembre col mezzo dello strumento N. 1, il quale essendosi rotto per l'improvviso congelarsi del liquido portato a temperatura soverchiamente bassa, si poté ricavare dalle medesime solamente il valore delle densità alla temperatura di zero gradi, che fu $d_0 = 1,028147$ (posto uguale all'unità la densità dell'acqua distillata a zero gradi). Vennero poi riprese le sperienze sulla medesima acqua mediante lo strumento N. 4 nei giorni 29 e 30 Gennaio 1868, e sono appunto quelle contenute nella Tabella XIV. Apparisce da questa che anche collo strumento N. 4 si ebbe la densità dell'acqua dell'Adriatico raccolta in Novembre uguale a $d_0 = 1,028141$. Invece quella raccolta nel mese di Giugno ha la densità $d_0 = 1,026690$.

Questi risultati vanno perfettamente d'accordo colle esperienze di Lenz (1) e con quelle di Mulder (2), che provarono variare la densità dell'acqua di mare non solo da luogo a luogo, ma ben anche in uno stesso sito da una stagione all'altra. Secondo Lenz le densità a zero gradi, ossia

(1) *Pogg. Ann.* Vol. XLI, 1837, pag. 92.

(2) *Ueber das specifische gewicht des Meerwassers zu verschiedenen Zeiten an denselben Orten*, von G. I. Mulder. *Pogg. Ann.* Vol. XLI, 1837, pag. 498

i pesi specifici possono variare da 1,0255 fino a 1,0284; e secondo Mulder esse sono comprese tra 1,0237 ed 1,0282, e la media di 43 esperienze gli diede il valore 1,0275 pressochè identico al medio delle mie esperienze che risulta uguale a 1,02742.

Rilevasi altresì dalle due tabelle che il *maximum* di densità dell'acqua di mare può discendere da $-3^{\circ},24$ fino a $-3^{\circ},90$, e corrispondentemente il punto di congelamento da $-1,90$ fino a $-2^{\circ},10$, numeri che concordano bastantemente coi risultati ottenuti da Despretz, cioè $T = -3^{\circ},67$ pel massimo e $t = -1^{\circ},84$ pel punto di congelamento. Passiamo ora alla discussione dei risultamenti ottenuti.

Discussione dei risultamenti ottenuti.

32. Allo scopo di discutere i risultati ottenuti e dedurne possibilmente qualche conseguenza, raccoglieremo in una piccola tabella i risultati medesimi.

TABELLA XV.

Soluzione di cloruro di sodio.

Peso p. % p (grammi)	Densità a 0° d_0	Densità <i>mozim</i> αT	Temperatura del <i>maximum</i> T	Temperatura di congelamento C	Abbassamento del <i>maximum</i> A	$\frac{A}{p}$	$\frac{C}{p}$
0	1	1,000150	+ 4°, 0C	0°	0	—	—
0,5	1,003925	1,003988	+ 3, 0	—0,32C	4,0	2,00	—0,64C
1	1,007634	1,007666	+ 4,77	—0,65	2,25	2,25	—0,65
2	1,011366	1,011367	— 0,58	—1,27	4,88	2,29	—0,63
3	1,023530	1,023585	— 5,24	—1,90	7,24	2,41	—0,63
4	1,050669	1,050890	— 5,65	—2,60	9,63	2,41	—0,65
6	1,043975	1,046952	—11,07	—3,94	45,07	2,54	—0,65
7	—	—	—13,69	—4,60	47,69	2,53	—0,65
8	—	1,065102	—16,62	—5,12	20,62	2,58	—0,64
Acqua dell'A- rtiatico attinta nel Giugno . . .	1,0266987	1,026774	— 3,21	—1,90	Valor medio	—2,42	—0,64
Attinta in No- vembre	1,0281415	1,0282614	— 3,90	—2,10			
Valor medio .	1,027420						

La prima colonna della precedente Tabella XV contiene il numero di grammi p di sal gemma contenuti in 100 grammi di soluzione; la seconda la densità d_0 a zero gradi, la terza la densità *maximum* d_t , la quarta la temperatura T del *maximum*, e la quinta la temperatura C di congelamento delle varie soluzioni. Sottraendo da $+4^\circ\text{C}$ la temperatura a cui ha luogo il massimo di ogni soluzione, si ottiene il numero di gradi di abbassamento al di sotto della temperatura corrispondente al *maximum* dell'acqua distillata.

Questa quantità segnata $A = \text{abbassamento}$, trovasi registrata nella sesta colonna.

Dividendo l'abbassamento di temperatura al di sotto di $+4^\circ\text{C}$, che subisce il *maximum*, per il peso del sale disciolto che è causa di quell'abbassamento, cioè facendo il rapporto $\frac{A}{p}$, si ha il modo di verificare se una di quelle quantità sia direttamente proporzionale all'altra: in tal caso $\frac{A}{p}$ deve essere una quantità costante. La colonna settima contiene appunto i valori del rapporto $\frac{A}{p}$. Nella ottava colonna poi sono indicati i quozienti $\frac{C}{p}$, cioè i rapporti esistenti tra l'abbassamento C del punto di congelazione al di sotto di zero gradi, e la quantità p di materia disciolta. Anche in questo caso se $\frac{C}{p}$ ha un valore costante, significa che l'abbassamento del punto di congelamento è direttamente proporzionale alla quantità di sale disciolto.

Le esperienze fatte dal Despretz sul cloruro di sodio gli diedero i seguenti risultamenti.

Soluzione di cloruro di sodio (esperienze di Despretz).

Peso p. % p (gram- mi)	Tempera- tura di congela- mento C	Tempera- tura del maximum T	Abbassu- mento A	$\frac{A}{p}$	$\frac{C}{p}$
1,23776	—0,74 C	1,19	2,81	2,27	—0,58
2,4755	—1,41	—1,69	5,69	2,29	—0,57
3,71328	—2,12	—4,75	8,75	2,36	—0,57
7,42656	—4,30	—16,00	20,00	2,69	—0,57

33. I valori di $\frac{C}{p}$ desunti dalle mie esperienze (Ta-
bella XV) mantengono costanti, essendo compresi tra
—0,63 e —0,65. Dunque si può ritenere che il va-
lore medio costante di $\frac{C}{p} = -0,64$.

Dalle esperienze di Despretz risulta . . . $\frac{C}{p} = -0,57$

e quindi il valore medio sarà $\frac{C}{p} = -0,60$.

È dunque verificata la legge che: *Nelle soluzioni sali-
ne l'abbassamento del punto di congelamento al di sotto
dello zero è direttamente proporzionale alla quantità di
sale disciolto.*

Conoscendo il numero che rappresenta l'abbassamento

prodotto da 1 grammo del sale disciolto in 99 grammi di acqua, sarà facile di determinare colla semplice moltiplicazione per i numeri 2, 3, . . . n la temperatura a cui avrà luogo il congelamento delle soluzioni che contengono 2, 3, . . . n per cento di sale. Per il cloruro di sodio l'abbassamento corrispondente ad 1 grammo è $\frac{C}{p} = -0^{\circ},60$ identico a quello che trovò Rüdorff come medio di molte esperienze (Vedi la Tabella A all' articolo 25).

34. Osservando i valori $\frac{A}{p}$ dedotti dalle mie esperienze (Tabella XV) vedesi chiaramente che il rapporto tra l'abbassamento del *maximum* ed il peso del sale non è *rigorosamente* costante, ma che *va* lentamente e *gradatamente* aumentando, per modo che

$$\text{mentre per } p=1^{\text{gr.}} \quad \frac{A}{p}=2,23$$

$$\text{per } p=8^{\text{gr.}} \quad \frac{A}{p}=2,58.$$

Dunque deesi conchiudere che l'abbassamento del *maximum* al di sotto di $+4^{\circ}\text{C}$ aumenta in proporzione alquanto maggiore della quantità di sale disciolto.

Anche le esperienze del Despretz conducono alla medesima conclusione, poichè

$$\text{per } p=1^{\text{gr.}},2 \quad \frac{A}{p}=2,27$$

$$p=7,4 \quad \frac{A}{p}=2,69.$$

I valori del rapporto $\frac{A}{p}$ sono però così poco differenti fra di loro che si sarebbe tentati di attribuire le differenze ad errori di osservazione ove quelle differenze non aumentassero *gradatamente e continuamente*.

35. Si potrebbe fare qui forse una supposizione analoga a quello, cui fu costretto di ricorrere Rüdorff per dimostrare la proporzionalità fra l'abbassamento del punto di gelo, e la quantità di materia disciolta in alcune soluzioni saline (Vedi Tabella B all'articolo 25). Riguardo al cloruro di sodio è noto per le esperienze di Lowitz (1), di Mitscherlich (2), di Marx (3), che una soluzione di quel sale portata a temperature basse dà origine ad un nuovo sale idrato, la cui formola è $\text{NaCl} + 4\text{HO}$. Ammettendo che il cloruro di sodio agisca sull'abbassamento del *maximum* non come sale anidro (NaCl), ma bensì quale idrato, si avrebbe che le soluzioni, in luogo di contenere

$p=1$	2	3	4	6	7	8	p. % di NaCl
conterrebbe rispettivamente							
$p_1=1,6$	3,3	4,93	6,6	10,61	12,0	13,6	p. % di $\text{NaCl} + 4\text{HO}$
e si avrebbe corrispondentemente							

$\frac{A}{p_1}=1,40,$	1,40	1,47	1,46	1,42	1,47	1,51.
-----------------------	------	------	------	------	------	-------

Si vede che con tale ipotesi risulta per $\frac{A}{p_1}$ un valore pressochè costante.

Tuttavia io penso che se pur il fatto supposto si avverrà, esso non possa influire sul massimo di densità se non rispetto alle soluzioni che contengono più del 5 p. % di NaCl, nelle quali il massimo ha luogo al di sotto di -7°C ; poichè è appunto alle temperature così basse che si forma il cloruro di sodio idrato ($\text{NaCl} + 4\text{HO}$).

36. Sebbene i valori di $\frac{A}{p}$ superiormente indicati

(1) Crell, *Chem. Ann.* Vol. I, 1793, pag. 314.

(2) Pogg. *Ann.* Vol. XVII, pag. 585.

(3) *Schweigger's Journ.* Vol. XL, pag. 161

non sieno assolutamente costanti, pure le differenze sono abbastanza piccole, perchè si possano considerare come tali nelle pratiche applicazioni. Dunque si può ammettere come *approssimativamente* vero che nelle soluzioni di cloruro di sodio il *maximum* di densità si trova al di sotto di $+4^{\circ}\text{C}$ tante volte $2^{\circ},42$ quanti sono i grammi p di cloruro di sodio contenuti in 100 grammi di soluzione. Il valore $2^{\circ},42 = \frac{A}{p}$ è il medio dei sette valori ottenuti, e registrati nella Tabella XV.

Potremo dire quindi che l'abbassamento $A = 2^{\circ},42 \times p$.

Applicando questa formola al caso nostro abbiamo

Cloruro di sodio	p	1	2	3	4	6	7	8	per ‰
A osservato		$2^{\circ},23$	$4^{\circ},58$	$7^{\circ},24$	$9^{\circ},63$	$15^{\circ},07$	$17,69$	$20^{\circ},62$	
A calcolato		$2^{\circ},42$	$4^{\circ},84$	$7^{\circ},26$	$9^{\circ},68$	$14,52$	$16,94$	$19^{\circ},36$	

Dividendo il medio valore di $\frac{A}{p}$ pel medio di $\frac{C}{p}$ si ottiene il rapporto tra l'abbassamento del *maximum* e l'abbassamento del punto di gelo.

Pel cloruro di sodio avremo che questo rapporto è

$$r = \frac{\frac{A}{p}}{\frac{C}{p}} = \frac{2,42}{0^{\circ},64} = 3,78$$

37. Despretz estese le sue esperienze a parecchie soluzioni saline, e gli parve che non esistesse alcuna relazione tra i valori dell'abbassamento del *maximum* e del punto di gelo delle varie dissoluzioni da lui studiate. Raccontiamo in brevi prospetti le sue sperienze, per vedere se si possa ricavarne qualche conseguenza.

Cloruro di calcio anidro Ca Cl.

Pesop. % p (grammi)	Temperatura di congelamento C	Temperatura del maximum	Abbassamento A	$\frac{A}{p}$	$\frac{C}{p}$
0,61888	—0,22	+3,24	0,76	1,23	—0,36
1,23776	—0,53	+2,05	1,95	1,57	—0,43
2,47552	—1,03	—0,06	3,94	1,59	—0,42
3,71328	—1,92	—2,43	6,43	1,73	—0,49
7,42656	—3,28	—10,43	14,43	1,94	—0,44
Valor medio . . .				1,612	0,428

Anche qui si può notare che il valore di $\frac{A}{p}$ va lentamente bensì, ma però continuamente aumentando. Il suo valor medio è $\frac{A}{p}=1,612$ ed il medio abbassamento del punto di gelo, cioè l'abbassamento corrispondente alla soluzione 1 p. % è $\frac{C}{p}=0,428$.

Il rapporto tra queste due quantità riesce

$$r = \frac{\frac{A}{p}}{\frac{C}{p}} = \frac{1,612}{0,428} = 3,77$$

Solfato di potassa SO^4K_2O .

p	C	Maxi- mum	A	$\frac{A}{p}$	$\frac{C}{p}$
0,61888	—0,15	2,92	1,08	1,74	—0,242
1,23776	—0,27	1,91	2,09	1,69	—0,218
2,47552	—0,55	—0,11	4,11	1,70	—0,222
3,71328	—2,09	—2,28	6,28	1,69	
7,42656	—4,08	—8,37	12,37	1,67	
Valor medio . . .				1,698	—0,227

Qui il valore di $\frac{A}{p}$ va lentissimamente diminuendo e potrebbe anzi dirsi costante.

Il rapporto tra i due abbassamenti è

$$r = \frac{\frac{A}{p}}{\frac{C}{p}} = \frac{1,698}{0,227} = 7,47$$

Solfato di soda $\text{Na}_2\text{O}, \text{SO}^3$.

p	C	<i>Maximum</i>	A	$\frac{A}{p}$	$\frac{C}{p}$
0,61888	—0,17	2,52	1,48	2,42	—0,280
1,23776	—0,36	1,15	2,85	2,30	—0,292
2,47552	—0,68	—1,51	5,51	2,22	—0,275
3,71328	—1,30	—4,33	8,33	2,24	—0,350
7,42656	—2,89	—12,26	16,26	2,19	—0,304
Valore medio . . .				2,274	—0,304

Anche qui $\frac{A}{p}$ va lentamente diminuendo. Il valore del rapporto dei due abbassamenti riesce

$$r = \frac{\frac{A}{p}}{\frac{C}{p}} = \frac{2,274}{0,304} = 7,48 .$$

Carbonato di potassa K_2O, CO^2 .

<i>p</i>	<i>C</i>	<i>Maxi- mum</i>	<i>A</i>	$\frac{A}{p}$	$\frac{C}{p}$
7,42656	—2,25	—12,41	16,41	2,21	—0,30

$$r = \frac{2,21}{0,30} = 7,37 .$$

Carbonato di soda Na_2O, CO^2 .

<i>p</i>	<i>C</i>	<i>Maxi- mum</i>	<i>A</i>	$\frac{A}{p}$	$\frac{C}{p}$
3,71328	—1,85	—7,01	11,01	2,904	0,49
7,42656	—2,20	—17,30	21,30	2,868	0,29
Valor medio . . .				2,931	0,39

$$r = \frac{2,931}{0,39} = 7,51 .$$

Acido solforico monoidrato (HO,SO³).

<i>p</i>	<i>C</i>	<i>Maximum</i>	<i>A</i>	$\frac{A}{p}$	$\frac{C}{p}$
0,61888	—0,21	2,48	4,82	2,94	—0,34
1,23776	—0,44	0,60	3,40	2,75	—0,35
3,71328	—1,34	—5,02	9,02	2,42	—0,36
7,42656	—2,75	—13,72	17,72	2,38	—0,37
Valor medio . . .				2,62	—0,35

$$r = \frac{2,62}{0,35} = 7,48$$

38. Dall'esame dei valori contenuti nelle precedenti tabelle risulta, che nelle soluzioni di cloruro di sodio e in quelle di cloruro di calcio il rapporto tra l'abbassamento del punto di gelo e l'abbassamento del *maximum* ha un valore *identico* per ambedue i sali.

Infatti s'è trovato:

$$\left. \begin{array}{l} \text{pel cloruro di sodio } r=3,78 \\ \text{e pel cloruro di calcio } r=3,77 \end{array} \right\} \text{valor medio } r=3,775.$$

Così pure hanno un egual valore di *r* le soluzioni di

solfato di potassa, di solfato di soda, di acido solforico monoidrato, e di carbonato di soda.

Abbiamo infatti :

per il solfato di potassa	($\text{K}_2\text{O}, \text{SO}^3$)	$r=7,47$
solfato di soda	($\text{Na}_2\text{O}, \text{SO}^3$)	$r=7,48$
Acido solforico monoidrato	($\text{H}_2\text{O}, \text{SO}^3$)	$r=7,48$
Carbonato di soda	($\text{Na}_2\text{O}, \text{CO}^2$)	$r=7,51$
Valor medio		$r=7,485$

Apparisce inoltre che il valor medio $r=7,485$ relativo a questi sali è quasi esattamente il *doppio* del medio valore $r=3,775$ relativo ai cloruri di sodio e di calcio. Codesta semplice relazione è essa accidentale, o potrebbe forse generalizzarsi e valere per tutti i cloruri non solo, ma anche per i solfuri e per i ioduri e rispettivamente per tutti i solfati, i carbonati, gli acidi? Ulteriori esperienze potranno risolvere tale quistione.

Io mi limiterò per tanto a raccogliere in una tabella il numero di gradi di cui si abbassano il punto di congelamento ed il *maximum* di densità per ogni grammo di sostanza contenuta in 100 grammi della soluzione.

TABELLA XVI.

NOME DELLA SOSTANZA	Abbassamento del punto di congelamento al disotto dello zero C	Abbassamento del <i>maximum</i> al disotto di +5°C. A	Rapporto tra le quantità A e C $r = \frac{A}{C}$
Cloruro di sodio NaCl	—0,640C	2,420	5,78
Cloruro di calcio CaCl	—0,428	1,612	5,77
Solfato di potassa KO, SO ³	—0,227	1,698	7,47
Solfato di soda NaO, SO ³	—0,304	2,274	7,48
Acido solforico monoidrato HO, SO ³	—0,550	2,620	7,48
Carbonato di soda NaO, CO ²	—0,580	2,934	7,51
Carbonato di potassa KO, CO ²	—0,500	2,210	7,57
			5,775
			7,485

39. Col mezzo dei numeri contenuti nella precedente tabella sarà sempre possibile di determinare la temperatura di congelamento, e quella del *maximum* di densità di un liquido che tenga in dissoluzione una o più delle sostanze suindicate, purchè si conosca quanto per cento di ogni sostanza contenga la soluzione. Facciamone una applicazione all'acqua di mare.

La composizione media dell'acqua marina è secondo le analisi di Erman (1) e di altri chimici :

Cloruro di sodio	NaCl = 2,58	p. %
Solfato di soda	SO ³ NaO = 0,45	
Cloruri di calcio e magnesio	CaCl = 0,50	
	totale = 3,53	p. %

omettendo le tenui quantità di altre sostanze che poco o nulla possono influire sull'abbassamento del punto di congelazione e del *maximum* di densità.

Determiniamo prima il punto di congelamento col sussidio della Tabella :

$$\begin{aligned}
 t &= 2,58 \times -0,64 + 0,45 \times -0,30 + 0,50 \times -0,43 \\
 t &= -1,654 \qquad \qquad -0,135 \qquad \qquad -0,215 \\
 t &= -2^{\circ},001.
 \end{aligned}$$

Le nostre esperienze ci hanno dato una volta $t = -1^{\circ}90$ e l'altra $t = -2^{\circ},10$.

Determiniamo la temperatura del *maximum*. L'abbassamento al di sotto di $+4^{\circ}\text{C}$ sarà :

$$\begin{aligned}
 A &= 2,58 \times 2,42 + 0,45 \times 4,698 + 0,50 \times 4,612 \\
 A &= 6^{\circ},2436 \qquad +0^{\circ},76410 \qquad +0^{\circ},8060 \\
 A &= 7^{\circ},8137
 \end{aligned}$$

(1) *Pogg. Ann.* Vol. XXXXI, 1857. pag. 72.

e quindi la temperatura del *maximum*

$$T = -(A - 4^{\circ}\text{C}) = -3^{\circ},81.$$

Noi abbiamo ottenuto nelle due esperienze eseguite sopra acqua dell' Adriatico attinta in stagioni diverse, i due valori $T = -3^{\circ},21$ $T = -3^{\circ},90$.

Si vede quindi che i due valori $t = -2^{\circ}00$ e $T = -3,81$ calcolati corrispondono abbastanza bene ai valori ottenuti mediante l'esperienza, e che quindi la Tabella XVI può essere utilmente impiegata.

Conclusioni.

40. Dal complesso delle precedenti ricerche risulta riguardo all' acqua :

1.° Che la densità ed il volume dell' acqua distillata e privata d' aria non si possono esprimere con una precisione che si estenda al di là della sesta cifra decimale per le temperature prossime a quella del *minimum*, e al di là della quinta per le temperature da essa discoste.

2.° Che le curve del volume e della densità non sono simmetriche al di qua e al di là del *maximum* di volume o del *maximum* di densità.

3.° Che il fenomeno della dilatazione dell' acqua trovasi abbastanza bene rappresentato per l'intera scala delle temperature da una sola espressione analitica della forma

$$V_t = 1 + A(t-4)^2 - B(t-4)^{2,6} + C(t-4)^3$$

essendochè le differenze tra i valori calcolati colla medesima ed i valori desunti da una curva grafica (media delle curve di otto sperimentatori) cadono sulla sesta decimale in prossimità alla temperatura del *maximum*, e sulla quinta

alle temperature più lontane, e non superano il valore $\pm 0,00003$ e quindi si mantengono inferiori alle differenze che si riscontrano non solamente tra i valori medesimi dati da diversi sperimentatori, ma ben anche tra quelli trovati da uno stesso sperimentatore in due ricerche successive. Riguardo alle soluzioni saline risulta che :

4.° L'abbassamento del punto di congelazione al di sotto dello zero è direttamente proporzionale alla quantità di sale disciolto.

2.° Che il rapporto tra l'abbassamento del *maximum* al di sotto di $+4^{\circ}\text{C}$ ed il peso del sale disciolto non è *rigorosamente* costante, ma va lentamente e gradatamente aumentando per le soluzioni dei cloruri di sodio e di calcio, ed invece lentamente diminuendo per le soluzioni dei solfati e carbonati di potassa e di soda e per l'acido solforico monoidrato. Tuttavia, prendendo il valor medio di questi rapporti per rappresentare l'abbassamento corrispondente alla unità di peso del sale disciolto, si può dire che l'abbassamento del *maximum* è approssimativamente proporzionale alla quantità di sale disciolto.

3.° Che il rapporto tra il medio abbassamento del *maximum*, ed il corrispondente abbassamento del punto di congelazione ha un medesimo valore $\approx 3,77$ pei cloruri, ed un valore prossimamente doppio $\approx 7,48$ pei solfati e carbonati di potassa e di soda e per l'acido solforico monoidrato.

4.° Che l'acqua di mare ha un peso specifico differente in differenti stagioni, e che per conseguenza presenta il *maximum* di densità e il punto di congelamento a temperature differenti a norma del suo peso specifico.

Per l'acqua dell' Adriatico si ebbero i due valori :

$$d_0 \approx 1,026698$$

$$d_0 \approx 1,028144$$

è corrispondentemente il *maximum* a

$$T = -3^{\circ},21 \qquad T = -3^{\circ},90$$

ed il punto di congelamento a

$$t = -1,90 \qquad t = -2^{\circ},10.$$

Chiuderò questa Memoria col segnalare la distinta abilità dell'egregio D.^r Andrea Naccari, assistente alla cattedra di fisica nelle R. Università di Padova, il quale mi prestò l'intelligente ed efficace sua cooperazione nell'effettuare parecchie delle precedenti esperienze, e nei lunghi calcoli relativi alle medesime.

99 243746

